

# BEST AVAILABLE COPY

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 10 月 10 日 (10.10.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/079275 A1

(51) 国際特許分類: C08F 10/00, 4/60,  
C08L 23/02, 101/00, C08K 5/13, 3/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/02854

(22) 国際出願日: 2002 年 3 月 25 日 (25.03.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2001-95464 2001 年 3 月 29 日 (29.03.2001) JP  
特願2001-95454 2001 年 3 月 29 日 (29.03.2001) JP  
特願2001-149344 2001 年 5 月 18 日 (18.05.2001) JP  
特願2001-344183 2001 年 11 月 9 日 (09.11.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光石油  
化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO.,  
LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都 墨田区 横網一丁目  
6 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐藤 治

仁 (SATO, Haruhito) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県  
市原市 姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP). 中島 晴美  
(NAKASHIMA, Harumi) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県  
市原市 姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP). 安彦 聡也  
(ABIKO, Toshiya) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県 市原市 姉  
崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP). 伊藤 和彦 (ITO, Kazuhiko)  
[JP/JP]; 〒299-0107 千葉県 市原市 姉崎海岸 1 番地 1  
Chiba (JP). 横田 清彦 (YOKOTA, Kiyohiko) [JP/JP]; 〒  
299-0107 千葉県 市原市 姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP).  
藤村 剛経 (FUJIMURA, Takenori) [JP/JP]; 〒299-0107  
千葉県 市原市 姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP).

(74) 代理人: 大谷 保, 外 (OHTANI, Tamotsu et al.); 〒  
105-0001 東京都 港区 虎ノ門 3 丁目 25 番 2 号 プリ  
ヂストン虎ノ門ビル 6 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): DE, JP, US.

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYOLEFIN-BASED COMPOSITE RESIN, METHOD FOR PRODUCTION THEREOF, CATALYST FOR POLYMERIZATION OF VINYL COMPOUND AND METHOD FOR POLYMERIZATION OF VINYL COMPOUND USING THE SAME

(54) 発明の名称: ポリオレフィン系複合樹脂、その製造方法、ビニル化合物重合用触媒及びそれを用いたビニル化合物の重合方法

(57) Abstract: (1) A polyolefin-based composite resin produced by using a catalyst comprising a silane-treated laminar compound such as clay and a transition metal complex; (2) a polyolefin-based resin composite comprising a polyolefin-based resin composition produced by using the above catalyst comprising a laminar compound and a transition metal complex, and a specific compound; (3) a method for producing a high rigid composite formed product which comprises subjecting a polyolefin-based composite resin produced by using the above catalyst to a hot shearing treatment; (4) a method for producing a copolymer of an olefin/a polar vinyl monomer using the above catalyst; and (5) a catalyst for polymerizing a vinyl compound which comprises a laminar compound treated with a specific silane compound and a transition metal complex. The use of the above catalyst allows the production of a polyolefine-based composite resin which contains a laminar compound or the one treated with a silane being highly dispersed therein and thus exhibits a high rigidity.

/続葉有/

WO 02/079275 A1



---

(57) 要約:

(1) 粘土等の層状化合物のシラン処理物と遷移金属錯体を含む触媒を用いて得られたポリオレフィン系複合樹脂、(2) 前記層状化合物と遷移金属錯体を含む触媒を用いて得られたポリオレフィン系樹脂組成物と、特定の化合物を含有するポリオレフィン系樹脂複合体、(3) 前記触媒を用いて得られたオレフィン系複合樹脂に熱時せん断処理を施す高剛性複合成形体の製造方法、(4) 前記触媒を用いるポリオレフィン／極性ビニルモノマー共重合体の製造方法、(5) 特定のシラン化合物で処理された層状化合物と遷移金属錯体を含むビニル化合物重合用触媒が開示されている。

前記触媒を用いることにより、層状化合物やそのシラン処理物が高度に分散された剛性の高いポリオレフィン系複合樹脂が得られる。

## 明 細 書

ポリオレフィン系複合樹脂、その製造方法、ビニル化合物重合用触媒  
及びそれを用いたビニル化合物の重合方法

5

技術分野

本発明は、(1) シラン処理物と遷移金属錯体からなる触媒を用いて、オレフィン及び／又はジエンを重合させることにより、シラン処理物がポリオレフィンに高度に分散されたポリオレフィン系複合樹脂、該複合樹脂を含む組成物及び該複合樹脂の製造方法、(2) 粘土、粘土鉱物又はイオン交換性化合物の含量が少なく、かつ剛性の高いポリオレフィン系樹脂複合体、(3) 層状化合物を含むポリオレフィン系複合樹脂から、軽量かつ高剛性複合成形体を製造する方法、(4) 接着性、印刷性、親水性及びポリマーブレンドにおける相溶性に優れ、シート材料、押出成形材料及び自動車用材料等として好適なオレフィン／極性ビニルモノマー共重合体を製造する方法、並びに(5) ビニル化合物重合体の熔融粘弾性や機械的特性等を大幅に向上し得るビニル化合物重合用触媒とその製造方法、それを用いたビニル化合物の重合方法、その方法で得られた上記特性を有するビニル化合物重合体及び該ビニル化合物重合体と熱可塑性樹脂を含む複合樹脂に関するものである。

20 背景技術

従来から、層状珪酸塩とメタロセン錯体を用いて、オレフィンを重合させる方法が提案されている。この中で、得られるポリオレフィンに含有される層状珪酸塩の含量を高めた複合樹脂については、WO 99/47598号公報及びWO 00/22010号公報において提案されている。

25 しかしながら、WO 99/47598号公報及びWO 00/22010号公報のいずれにおいても、高価なメチルアルミノキサンが使用されており、しかも、エチレンによる重合例しか検討されていない。これは、用いた層状珪酸塩がNa型であったり、アミン化合物をインタカレート（挿入）させたものであったので、メチルアルミノキサンを用いる代わりに安価なアルミニウム化合物を使用することができない上に、プロピレン等の重合しにくいモ

30

ノマーを重合することができなかったためである。又、層状珪酸塩がポリオレフィン中に分散しにくいものであった。

尚、混練だけの方法で、ナノ ( $10^{-9}$ ) メートルオーダーの粒径を有する粘土をポリオレフィン中に分散させる試みは、特開平6-41346号公報  
5 等で提案されているが、層状珪酸塩を含むポリオレフィン系複合樹脂を重合法により製造することについては、WO99/47598号公報及びWO00/22010号公報において提案されているのみである。

一方、メタロセン錯体系触媒を用いて、オレフィンと極性ビニルモノマーとを共重合させる方法としては、特開平6-25320号公報、特開平6-  
10 172447号公報、特表2000-513761号公報、特開2000-319332号公報及び特開2001-11103号公報等がある。尚、特開2000-319332号公報には、非メタロセン系触媒を用いる方法も開示されている。

これらの製造方法のうち、特開平6-25320号公報、特開平6-17  
15 2447号公報、特表2000-513761号公報及び特開2001-11103号公報に記載の、オレフィンと極性ビニルモノマーとの共重合体の製造方法においては、助触媒として、高価なメチルアルミノキサン又は同じく高価なフルオロボレートが用いられている。尚、これらの公報には、本発明で用いられる層状化合物を助触媒として用いることは記載されていない。

20 又、共重合活性は高いものではなかった。

又、特開平6-25320号公報及び特開平6-172447号公報に記載の実施例においては、オレフィンと極性ビニルモノマーとの共重合を可能ならしめるために、極性ビニルモノマーとして、オレフィン部位と官能基(OH)の離れた10-ウンデセン-1-オールを使用している。その後、特表2000-51  
25 3761号公報の実施例に記載されているように、5-ヘキセン-1-オール等の、オレフィン部位と極性基がより近接した極性ビニルモノマーを使用することが提案されている。しかしながら、上述した製造方法では、オレフィン部位と極性基がより近接した極性ビニルモノマーとオレフィンとの共重合が十分に進行しないという問題があった。尚、上述した公報には、後述する本実施例において用  
30 いられているような、アリル( $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ )部位に直接、極性基が結合し

ている極性ビニルモノマーを用いた実施例は示されていない。

アルケニルシランとオレフィンの共重合は公知であるが、熔融粘弾性が好ましい付加重合体、特に、非ニュートン性の高い付加重合体は得られにくい。

5 従って、熔融粘弾性が優れた付加重合体を得るには、放射線（日本特許第3169385号）や遷移金属錯体処理（日本特許第3169386号）による架橋が必要であった。

即ち、これらの技術では、アルケニルシランとオレフィンの共重合体を製造した上で、更に多くの操作を経なければ、所期の目的を達成できないのが実情であった。

10 層状珪酸塩とメタロセン錯体を用いて、オレフィンを重合させる方法としては、例えば、WO99/14247号公報、WO99/48930号公報、WO00/11044号公報及びWO00/32642号公報等が知られているが、高い熔融粘弾性や優れた機械的特性を有する付加重合体は得られていない。

これらの公報に記載されている技術は、いずれもメタロセン錯体に層状珪酸塩  
15 を組み合わせることにより、取扱いが不便で、保存安定性が悪く、かつ危険性の高いメチルアルミノキサン又はトリメチルアルミニウム等の有機アルミニウムの使用量を減少させることを目的とするものであり、該層状珪酸塩をオレフィン系重合体中に高度に分散させて、熔融粘弾性や機械特性等を改善したオレフィン系重合体を得ることを目的とするものではない。従って、該層状珪酸塩は、触媒成分としての必要量が用いられ、生成するオレフィン系重合体中のその含有量は微量であって、該重合体の物性改良効果は、全く発揮されていない。

20 又、層状化合物をアルケニルシランで処理して得られたアルケニルシラン処理体と周期律表第4～6又は8～10族遷移金属錯体とからなる重合触媒についての記載は全くない。

## 25 発明の開示

このような事情のもとで、本発明の第1の目的は、粘土等の層状化合物をシラン処理してなるシラン処理物が高度に分散された剛性の高いポリオレフィン系複  
30 合樹脂、該複合樹脂を含む組成物及び該複合樹脂の製造方法を提供することにある。第2の目的は、粘土、粘土鉱物又はイオン交換性層状化合物の含有量が少なく、かつ剛性の高いオレフィン系樹脂複合体を提供することにある。第3の目的

は、層状化合物を含むポリオレフィン系複合樹脂から、軽量かつ高剛性複合成形体を製造する方法を提供することにある。

又、本発明の第4の目的は、接着性、印刷性、親水性及びポリマーブレンドにおける相溶性に優れ、シート材料、押出成形材料及び自動車用材料等として好適なオレフィン／極性ビニルモノマー共重合体を製造する方法を提供することであり、第5の目的は、ビニル化合物重合体の熔融粘弾性や機械的特性等を大幅に向上し得るビニル化合物重合用触媒とその製造方法、それを用いたビニル化合物の重合方法、その方法で得られた上記特性を有するビニル化合物重合体及び該ビニル化合物重合体を含む複合樹脂を提供することにある。

- 10 本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、粘土等の層状化合物のシラン処理物と特定の遷移金属錯体を含む重合触媒を用いて、オレフィン類やジエン類を重合させることにより、シラン処理物が高度に分散された剛性の高いポリオレフィン系複合樹脂が得られ、第1の目的を達成し得ること、粘土等の層状化合物と遷移金属錯体を含む重合触媒を用いて得られたオレフィン系樹脂組成物と特定の化合物を含むオレフィン系樹脂複合体により、第2の目的を達成し得ることを見出した。

- 20 又、層状化合物と特定の遷移金属錯体を含む触媒を用いて得られたポリオレフィン系複合樹脂を熱時せん断処理することにより、高剛性複合成形体を得られ、第3の目的を達成し得ること、層状化合物と特定の遷移金属錯体を含む触媒を用い、オレフィンと極性ビニルモノマーを共重合させることにより、第4の目的を達成し得ることを見出した。

- 25 更に、アルケニルシランで処理してなる層状化合物と特定の遷移金属錯体を含む重合用触媒を用いることにより、ビニル化合物重合体の非ニュートン性が高まると共に、引張り特性等の機械的特性が大幅に向上すること、該重合用触媒は特定の接触処理を施すことにより、効率よく得られること、そして、上記ビニル化合物重合体と熱可塑性樹脂を含む複合樹脂が種々の機械的特性に優れること、等により第5の目的を達成し得ることを見出した。

本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

即ち、本発明の第1の目的は、

- 30 (1) 粘土、粘土鉱物又はイオン交換性層状化合物をシラン化合物で処理したシ

- ラン処理物と、周期率表第4～6族の遷移金属錯体を含む重合触媒を用いて製造したポリオレフィン系複合樹脂であって、ポリオレフィン樹脂20～99.3重量%及びシラン処理物80～0.7重量%を含むことを特徴とするポリオレフィン系複合樹脂、(2)上記(1)のポリオレフィン系複合樹脂と熱可塑性樹脂を配合してなる複合樹脂組成物であって、上記(1)におけるシラン処理物を0.2～20重量%含有することを特徴とする複合樹脂組成物、(3)上記(1)のポリオレフィン系複合樹脂にフェノール系酸化防止剤を配合したことを特徴とする酸化防止剤配合ポリオレフィン系複合樹脂組成物及び(4)粘土、粘土鉱物又はイオン交換性層状化合物をシラン化合物で処理したシラン処理物と、周期律表第4～6族の遷移金属錯体を含む重合触媒を用いて、オレフィン及び／又はジエンを重合することを特徴とする、ポリオレフィン樹脂20～99.3重量%及びシラン処理物80～0.7重量%を含むポリオレフィン系複合樹脂の製造方法により達成される(以下、これらを第1の発明と称す。)

本発明の第2の目的は、

- (5)粘土、粘土鉱物又はイオン交換性層状化合物と、遷移金属錯体を含む重合触媒を用い、オレフィンを重合して得られるオレフィン系樹脂組成物と、金属塩化化合物及び塩基性無機化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物を含むことを特徴とするオレフィン系樹脂複合体により達成される(以下、第2の発明と称す。)

- 20 本発明の第3の目的は、

(6)層状化合物と周期律表第4～10族の遷移金属錯体を含む触媒を用い、オレフィンを重合して得られるポリオレフィン系複合樹脂を成形する工程において、該複合樹脂を熟時せん断処理することを特徴とする高剛性複合成形体の製造方法により達成される(以下、第3の発明と称す。)

- 25 本発明の第4の目的は、

(7)(A)層状化合物と(B)周期律表第4～10族の遷移金属錯体を含む触媒を用い、(C)オレフィンと(D)極性ビニルモノマーとを共重合させることを特徴とするオレフィン／極性ビニルモノマー共重合体の製造方法により達成される(以下、第4の発明と称す。)

- 30 本発明の第5の目的は、

(8) (X) 層状化合物をアルケニルシランで処理して得られたアルケニルシラン処理体 (Y) 周期律表第 4 ~ 6 又は 8 ~ 10 族遷移金属錯体を含むことを特徴とするビニル化合物重合用触媒、

5 (9) 層状化合物とアルケニルシランを接触し、得られた (X) 成分と (Y) 成分を接触させることを特徴とする上記 (8) のビニル化合物重合用触媒の製造方法、

(10) 上記 (8) のビニル化合物重合用触媒又は上記 (9) の方法で製造した重合用触媒を用いて、(Z) ビニル化合物を重合させることを特徴とするビニル化合物の重合方法、

10 (11) 上記 (10) の重合方法によって得られたことを特徴とするビニル化合物重合体、

(12) 上記 (11) のビニル化合物重合体と熱可塑性樹脂を含むことを特徴とする複合樹脂、及び

15 (13) アルケニルシランとプロピレンとの共重合体と層状化合物を含む複合樹脂組成物であって、層状化合物が粒径  $1 \mu\text{m}$  以下の粒子として共重合体中に分散していることを特徴とする複合樹脂組成物、  
により達成される (以下、これらを第 5 の発明と称す。)

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、実施例 1 における重合反応の詳細なプロファイルを示すグラフ、図 2  
20 は、実施例 5、実施例 8 及び実施例 9 における固体粘弾性の測定結果を示すグラフ、図 3 は、実施例 13 及び比較例 2 における固体粘弾性の測定結果を示すグラフ、図 4 は、実施例 19 における、一級アミンを含有したポリプロピレンの赤外吸収スペクトルを示す図、図 5 は、実施例 19 における、重合体の分子量分布及び重合体中のアリルアミン・ユニットの組成分布を示す図、図 6 は、実施例 20  
25 における、重合体の分子量分布及び重合体中のアリルアルコール・ユニットの組成分布を示す図、図 7 は、実施例 21 におけるビニルシラン組成曲線を示す図、図 8 は、実施例 22 の重合体の溶融特性を示す図、図 9 は、実施例 26 の複合樹脂及び比較例 9 の重合体の各種機械特性を示すレーダーチャート図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

30 まず、本発明における第 1 の発明について説明する。



第1の発明は、ポリオレフィン系複合樹脂、それを用いた複合樹脂組成物及び上記ポリオレフィン系複合樹脂の製造方法である。

この第1の発明においては、重合触媒の一成分として粘土、粘土鉱物又はイオン交換性層状化合物（以下、これらを層状化合物ということがある。）をシラン処理したシラン処理物を助触媒として用いる。粘土とは、細かい含水ケイ酸塩素鉱物の集合体であって、適当量の水を混ぜてこねると可塑性を生じ、乾けば剛性を示し、高温で焼くと焼結するような物質をいう。又、粘土鉱物とは、粘土の主成分をなす含水ケイ酸塩をいう。これらは、天然産のものに限らず、人工合成したものであってもよい。イオン交換性層状化合物とは、イオン結合等によって構成される面がたがいに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造をとる化合物であり、含有するイオンが交換可能なものをいう。粘土鉱物の中には、イオン交換性層状化合物であるものがある。当該第1の発明においては、層電荷0.05～0.7、好ましくは0.05～0.6を有する2:1型層状化合物を用いることが好ましい。

例えば、粘土鉱物としてフィロ珪酸類が挙げられる。フィロ珪酸類としては、フィロ珪酸やフィロ珪酸塩が挙げられる。フィロ珪酸塩としては、天然品として、スメクタイト族に属するモンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、雲母族に属するイライト、セリサイト及びスメクタイト族と雲母族又は雲母族とバーミキュライト族との混合層鉱物等が挙げられる。

又、合成品として、弗素四珪素雲母、ラポナイト、スメクトン等が挙げられる。その他、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 及び、 $\gamma\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 等の粘土鉱物ではない層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物を挙げることができる。

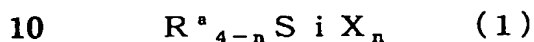
当該第1の発明においては、スメクタイトと呼ばれる粘土鉱物群が望ましく、特に、モンモリロナイトや弗素四珪素雲母が好ましい。

当該第1の発明において用いる、粘土、粘土鉱物又はイオン交換性層状化合物の形状は、体積平均粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下である粒子が好ましく、体積平均粒子径が $3\mu\text{m}$ 以下である粒子が更に好ましい。又、一般に粒子の粒子形状は粒径分布を有するが、体積平均粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下であって、体積平均粒子径が $3.0\mu\text{m}$ 以下の含有割合が10重量%以上である粒径分布を有することが好ましく、

体積平均粒子径が  $10\ \mu\text{m}$  以下であって、体積平均粒子径が  $1.5\ \mu\text{m}$  以下の含有割合が 10 重量%以上である粒径分布を有することが更に好ましい。体積平均粒子径及び含有割合の測定方法としては、例えば、レーザー光による光透過性で粒径を測定する機器 (GALAI Production Ltd. 製の CIS-

5 1) を用いる測定方法が挙げられる。

当該第 1 の発明で用いるシラン処理物は、層状化合物をシラン化合物で処理したものである。シラン化合物としては、珪素と直接結合する元素に炭素を有する有機シラン化合物を用いることができる。該有機シラン化合物としては、一般式 (1)



(式中、 $\text{R}^a$  は珪素と直接結合する元素が、炭素、珪素又は水素である基を示し、少なくとも一つの  $\text{R}^a$  は珪素と直接結合する元素が炭素である基である。 $\text{R}^a$  が複数ある場合、複数の  $\text{R}^a$  は同一でも異なってもよい。 $\text{X}$  はハロゲン原子、又は珪素と直接結合する元素が窒素若しくは酸素である基を示し、 $\text{X}$  が複数ある場合、複数の  $\text{X}$  は同一でも異なってもよい。 $n$  は 1 ~ 3 の整数である。)

15 で表される有機シラン化合物が好ましい。一般式 (1) において、珪素と直接結合する元素が炭素である基としては、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基及び環状飽和炭化水素基等が挙げられる。当該第 1 の発明においては、アルキル基、アルケニル基及び環状飽和炭化水素基が好ましい。アルキル基  
20 の場合、アルキル基の炭素の総数が 2 ~ 12 であることが好ましい。

アルキル基としては、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $\text{tert}$ -ブチル基、 $n$ -ヘキシル基、 $n$ -デシル基等が挙げられる。アルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられ、炭素数 2 ~ 6 のものが好ましい。アリール基として  
25 は、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等が挙げられる。アラルキル基としては、ベンジル基やフェネチル基等が挙げられる。環状飽和炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等が挙げられ、シクロペンチル基やシクロヘキシル基が好ましい。

珪素と直接結合する元素が珪素である基としては、ヘキサメチルジシラン基、  
30 ヘキサフェニルジシラン基、1, 2-ジメチルー 1, 1, 2, 2-テトラフェニル

ジシラザン基、ドデカメチルシクロヘキサジシラン基が挙げられる。

珪素と直接結合する元素が水素である基としては、エチルジクロロシラン基、ジメチルジクロロシラン基、トリメトキシシラン基、ジエチルシラン基、ジメチルジエチルアミノシラン基、アリルジメチルシラン基等が挙げられる。

5 Xについては、後記する一般式(1')の場合と同様である。

当該第1の発明において、更に好適なシラン化合物としては、一般式(1')



(式中、 $R^1$ は炭化水素基を示し、 $R^1$ が複数ある場合、複数の $R^1$ は同一でも異なっているもよい。Xはハロゲン原子、又は珪素と直接結合する元素が窒素若しくは酸素である基を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同一でも異なっているもよい。nは1~3の整数である。)

10 で表される有機シラン化合物である。一般式(1')において、炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基及び環状飽和炭化水素基等が挙げられる。当該第1の発明においては、アルキル基、アルケニル基及び環状飽和炭化水素基が好ましい。アルキル基の場合、アルキル基の炭素の総数が2~12であることが好ましい。

20 アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ヘキシル基、n-デシル基等が挙げられる。アルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられ、当該第1の発明においては炭素数2~6のものが好ましい。アリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等が挙げられる。アラルキル基としては、ベンジル基やフェネチル基等が挙げられる。環状飽和炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等が挙げられ、当該第1の発明においてはシクロペンチル基やシクロヘキシル基が好ましい。

25 Xはハロゲン原子、又は珪素と直接結合する元素が窒素若しくは酸素である基であり、ハロゲン原子としては、弗素、塩素、臭素及び沃素が挙げられ、本発明においては塩素が好ましい。珪素と直接結合する元素が窒素である基としては、アミノ基、アルキルアミノ基、トリアゾール基、イミダゾール基等が挙げられる。

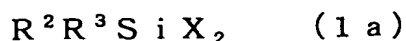
30 珪素と直接結合する元素が酸素である基としては、アルキコシ基やアリールオキ

シ基等が挙げられる。具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、フェノキシ基等が挙げられ、当該第1の発明においてはメトキシ基やエトキシ基が好ましい。

一般式(1')で表される有機シラン化合物の具体的な化合物としては、例えば、

5 トリメチルクロロシラン、トリエチルクロロシラン、トリイソプロピルクロロシラン、  
t-ブチルジメチルクロロシラン、t-ブチルジフェニルクロロシラン、  
フェネチルジメチルクロロシラン等のクロロシラン；ジメチルジクロロシラン、  
ジエチルジクロロシラン、エチルメチルジクロロシラン、ジイソプロピルジクロロシラン、  
10 イソプロピルメチルジクロロシラン、n-ヘキシルメチルジクロロシラン、  
ジ-n-ヘキシルジクロロシラン、ジシクロヘキシルジクロロシラン、シクロヘキシルメチルジクロロシラン、  
ドコシルメチルジクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ジビニルジクロロシラン、  
ビス(フェネチル)ジクロロシラン、メチルフェネチルジクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、  
ジメチルジクロロシラン、ジトリルジクロロシラン等のジクロロシラン；メチルトリクロロシラン、  
15 エチルトリクロロシラン、イソプロピルトリクロロシラン、t-ブチルトリクロロシラン、  
フェニルトリクロロシラン、フェネチルトリクロロシラン等のトリクロロシラン；上記化合物における塩素の部分  
を他のハロゲン元素で置換えたハロシラン；ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、  
ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン等のアルコキシシラン、更  
20 には、ジメチルジメチルアミノシラン、ビス(ジメチルアミノ)メチルシラン、  
ビス(ジメチルアミノ)ジメチルシラン、1-トリメチルシリル-1, 2, 4-  
トリアゾール、1-トリメチルシリルイミダゾール、ヘキサメチルジシラザン、  
1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルシクロトリシラザン及び1, 1, 3, 3,  
5, 5, 7, 7-オクタメチルシクロトリシラザン等の窒素含有化合物が挙げら  
25 れる。

当該第1の発明においては、一般式(1')で表される有機シラン化合物のうち、  
一般式(1a)



(式中、 $R^2$ 及び $R^3$ は総炭数が2～12のアルキル基を示し、Xは前記と同様で  
30 ある。)

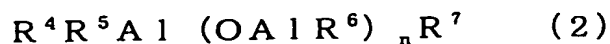
で表される有機シラン化合物が特に好ましい。 $R^2$ 及び $R^3$ が鎖状又は環状のアルキル基である化合物として具体的には、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジクロロシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、エチルメチルジクロロシラン、  
5 イソピロピルメチルジクロロシラン、シクロヘキシルメチルジクロロシラン、ジシクロヘキシルジクロロシラン、 $n$ -ヘキシルメチルジクロロシラン及び $n$ -ヘキシルジクロロシランが挙げられる。 $R^2$ 及び $R^3$ がアルケニル基である化合物としては、ビニルジクロロシランやジビニルジクロロシラン等が挙げられる。このうち、更に好ましいものは、アルキル基の炭素の総数が2～4である有機シ  
10 ラン化合物である。

当該第1の発明で用いるシラン処理物は、上記粘土、粘土鉱物又はイオン交換性層状化合物を水に分散させ、シラン化合物と接触させることにより得ることができる。この場合、水1リットルに対して、粘土、粘土鉱物又はイオン交換性層状化合物は0.5～50gが好ましく、5～20gがより好ましい。シラン化合物  
15 の添加量は、粘土、粘土鉱物又はイオン交換性層状化合物1gに対して0.01～1.0gが好ましく、0.1～0.5gがより好ましい。処理温度は、通常、室温～100℃である。処理温度が室温以上で60℃未満の場合、処理時間は12～48時間程度、好ましくは8～24時間であり、処理温度が60～100℃の場合、処理時間は1～12時間程度、好ましくは2～4時間である。

シラン化合物との接触処理が終了した後、反応水溶液を熱時加圧ろ過することにより、目的とするシラン処理物を得ることができる。この後処理においては、ろ過速度が作業性を大きく支配する。例えば、膜孔径が3 $\mu$ mのメンブレンフィルターを使用した場合、5分～42時間程度でろ過が完了する。ろ過に要する時間  
20 は、シラン処理体の懸濁状態により大幅に変わるが、ろ過時間を短縮するには、シラン化合物の添加割合を増やすか、処理温度を高くするか、処理時間を長くすればよい。  
25

このようにして得られるシラン処理物には、処理水の水が残留する。この水を、加熱処理や減圧処理により完全に除去すると、重合溶媒へのシラン処理物の分散性、即ち、重合体組成物中へのシラン処理物の分散性が低下する。このため、シ  
30 ラン処理体の水除去を、上記の方法により完全に行なうことは不適切である。残

りの微量な水は、有機アルミニウム化合物で反応除去する方法により除去することができる。用いる有機アルミニウム化合物としては、安価なトリイソブチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム又は下記一般式(2)



- 5 (式中、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 及び $R^7$ は炭素数1～10のアルキル基を示し、かつ少なくとも一つは炭素数2～10のアルキル基であり、 $m$ は1～3の整数である。)

で表されるアルミニウムオキシ化合物が好ましい。アルキル基としては、上述したものと同様のものを挙げる事ができる。高価なトリメチルアルミニウムを用いるときは、後述する主触媒である金属錯体の還元(金属の価数変化)による失

- 10 活を注意する等、微妙な調節を必要とする。

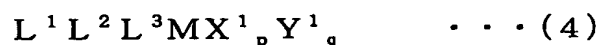
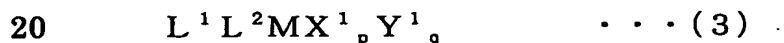
処理条件は、粘土、粘土鉱物又はイオン交換性層状化合物の層間に介在する水と有機アルミニウム化合物とを短時間で反応させるには、100℃、1時間程度の条件を要する。100℃において、1時間を超えて反応させても水分除去の効率が必ずしも高くなるものではない。処理温度を下げると、処理時間を大幅に長くしなければならなくなる。有機アルミニウムの使用量については、上記層間に残存する水の量により調整する。

- 当該第1の発明で用いる周期律表第4～6族の遷移金属錯体は、一般に主触媒と呼ばれるものであり、具体的にはメタロセン錯体が挙げられる。メタロセン錯体としては、公知のものが挙げられる。例えば、特開昭58-19309号公報、  
20 特開昭61-130314号公報、特開平3-163088号公報、特開平4-300887号公報、特開平4-211694号公報及び特表平1-502036号公報等に記載されるようなシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基等を1又は2個配位子とする遷移金属錯体、及び該配位子が幾何学的に制御された遷移金属錯体が挙げられる。これら  
25 の遷移金属錯体中の遷移金属としては、ジルコニウム、チタン及びハフニウムを好ましく挙げる事ができる。

- 具体的なメタロセン錯体としては、シクロペンタジエニルジルコニウムトリクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルジルコニウムトリクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ペンタメチルシクロペン  
30 タジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニ

ウムジアルキル、インデニルジルコニウムトリクロリド、ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンービス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、（ジメチルシリレン）（ジメチルシリレン）ービス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、（ジメチルシリレン）ービス（2-メチル-4-フェニルインデニル）ジルコニウムジクロリド、（ジメチルシリレン）ービス（ベンゾインデニル）ジルコニウムジクロリド、（ジメチルシリレン）ービス（2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル）ジルコニウムジクロリド、エチレンービス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、（エチレン）（エチレン）ービス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、（エチレン）（エチレン）ービス（3-メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、（エチレン）（エチレン）ービス（4, 7-ジメチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、（*t*-ブチルアミド）（テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル）-1, 2-エタンジイルジルコニウムジクロリド、（*t*-ブチルアミド）ジメチル（テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル）シランジルコニウムジクロリド及び（メチルアミド）（テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル）-1, 2-エタンジイルジルコニウムジクロリド等及びこれらの錯体におけるジルコニウムをハフニウム、又はチタンに置換したものを挙げる事ができる。

又、遷移金属錯体としては、ヘテロ原子を有する配位子を含む下記一般式（3）又は（4）



で表される金属錯体を挙げる事ができる。

上記一般式（3）及び（4）において、Mは周期律表第4～6族の遷移金属を示し、具体的にはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム及びクロム等を挙げる事ができるが、中でもチタン及びジルコニウムが好ましい。

$L^1 \sim L^3$ はそれぞれ独立にヘテロ原子を介して遷移金属と結合しうる配位子を示し、 $L^1$ と $L^2$ 或いは $L^1 \sim L^3$ はそれぞれ互いに結合して環を形成していてもよい。好ましくは、配位子がヘテロ原子を介して遷移金属と結合している場合である。更に好ましくは、 $L^1$ と $L^2$ 或いは $L^1 \sim L^3$ はそれぞれ互いに結合している場合である。ヘテロ原子としては、炭素原子以外の窒素原子、酸素原子、イオウ

原子等が挙げられる。中でも、酸素原子や窒素原子が好ましい。窒素原子としては炭素-窒素不飽和結合していることが好ましい。中でも、(C=N-) 構造ユニットがより好ましい。X<sup>1</sup>及びY<sup>1</sup>は、それぞれ共有結合性又はイオン結合性の配位子を示し、具体的には水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20（好ましくは1~10）の炭化水素基、炭素数1~20（好ましくは1~10）のアルコキシ基、アミノ基、炭素数1~20（好ましくは1~12）のリン含有炭化水素基（例えば、ジフェニルホスフィン基）、炭素数1~20（好ましくは、1~12）の珪素含有炭化水素基、又はハロゲン含有硼素アニオン（例えば、<sup>-</sup>BF<sub>4</sub>）を示す。これらの中で、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基が好ましい。このX<sup>1</sup>及びY<sup>1</sup>は互いに同一であっても異なってもよい。p及びqはそれぞれ独立に0又は正の整数であり、pとqの和はMの原子価に応じて0, 1, 2又は3である。

上記一般式(3)又は(4)で表される遷移金属錯体としては、フェノキシイミノ基及びジアミド(diamido)基を持つ周期律表第4~6族金属錯体が好ましい。

周期律表第4~6族の遷移金属錯体の使用量は、シラン処理物1gに対して0.01~100マイクロモルが好ましく、0.1~100マイクロモルが更に好ましく、1~50マイクロモルがより好ましい。

当該第1の発明においては、オレフィン系樹脂組成物を製造する際に、シラン処理物と有機アルミニウム化合物を接触させた後、遷移金属錯体を接触させた触媒を用いてオレフィン及び／又はジエン重合を行なうことが好ましい。上記において、シラン処理物、遷移金属錯体、有機アルミニウム化合物及びモノマーの接触順序は特に問わない。有機アルミニウム化合物としては、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム又は下記一般式(2)



(式中、R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>は炭素数1~10のアルキル基を示し、かつ少なくとも一つは炭素数2~10のアルキル基であり、mは1~3の整数である。)

で表されるアルミニウムオキシ化合物が好ましい。アルキル基としては、上述したものと同様のものを挙げるができる。

当該第1の発明で用いるオレフィンとしては、エチレン、炭素数3~20のα



ーオレフィンが好ましい。この $\alpha$ -オレフィンとしては、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、4-フェニル-1-ブテン、6-フェニル-1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、  
5 4-メチル-1-ヘキセン、5-メチル-1-ヘキセン、3, 3-ジメチル-1-ペンテン、3, 4-ジメチル-1-ペンテン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン、ビニルシクロヘキサン等の $\alpha$ -オレフィン、ヘキサフルオロプロペン、テトラフルオロエチレン、2-フルオロプロペン；フルオロエチレン、1, 1-ジフルオロエチレン、3-フルオロプロペン、トリフルオロエチレン、3, 4-ジクロロ-1-ブテン等のハロゲン置換 $\alpha$ -オレフィン；シクロペンテン、シクロヘキセン、ノルボルネン、5-メチルノルボルネン、5-エチルノルボルネン、5-プロピルノルボルネン、5, 6-ジメチルノルボルネン、5-ベンジルノルボルネン等の環状オレフィンが挙げられる。

当該第1の発明で用いるジエンとしては、ブタジエン、イソプレン、1, 4-  
15 ペンタジエン、1, 5-ヘキサジエン等の鎖状ジエン；ノルボルナジエン、5-エチリデンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン及びジシクロペンタジエン等の環状ジエンが挙げられる。

当該第1の発明のポリオレフィン系複合樹脂としては、炭素数2~4の1-オレフィン及びジエン類から選ばれる少なくとも一種のモノマーを重合して得られたものが好ましい。  
20

当該第1の発明のポリオレフィン系複合樹脂中のポリオレフィン樹脂の含量は、20~99.3重量%であるが、マスターバッチとしての用途以外の用途の場合、ポリオレフィン樹脂の含量は、複合樹脂の物性とシラン処理物の分散性の点から、70~99.3重量%が好ましく、60~98重量%がより好ましく、更に90~  
25 98重量%が好ましい。

当該第1の発明において、重合は、室温から150℃の範囲で行うのが好ましい。重合温度が150℃を超えると、シラン処理物の分散性が悪くなる恐れがある。遷移金属錯体としてチタン錯体を用いた場合は、シラン処理物に極僅か残存する水又はシラン処理物が元々有する表面水酸基を十分に反応除去できる量の有機アルミ化合物でシラン処理物进行处理してから、シラン処理物と遷移金属錯体か  
30

らなる重合触媒を調製し、オレフィン及び／又はジエンを重合させるのが好ましい。重合工程において、①重合反応槽で、発熱による内温の上昇を15℃以内（好ましくは10℃以内）に抑えること、②予め、重合触媒にオレフィンで予備重合処理を施すことのいずれかの条件を満足させることが、ポリオレフィン系樹脂中にシラン処理物を均一に分散させる点から好ましい。上記①又は②が満足されない場合、得られた重合体は、重合反応に関与しないシラン処理物の粒子が多く存在し、シラン処理物が単に混在する重合体組成物であり、複合樹脂とはならない恐れがある。

シラン処理物を0.2～20重量%含有する当該第1の発明の複合樹脂組成物は、当該第1の発明のポリオレフィン系複合樹脂をマスターバッチとして用い、これを熱可塑性樹脂で希釈したものである。この場合、ポリオレフィン系複合樹脂としては、シラン処理物を80～0.7重量%、好ましくは40～2重量%含有するものを使用する。熱可塑性樹脂としては、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリエステル樹脂及びポリアミド等が挙げられる。

又、フェノール系酸化防止剤を配合した当該第1の発明の酸化防止剤配合ポリオレフィン系複合樹脂組成物に用いるポリオレフィン系複合樹脂は、ポリオレフィン樹脂を20～99.3重量%含有するものであり、好ましくは70～99重量%である。フェノール系酸化防止剤としては、2, 6-ジ-第三ブチル-p-クレゾール、2, 6-ジ-第三ブチル-p-フェノール、2, 4-ジ-メチル-6-第三ブチル-クレゾール、ブチルヒドロキシアニソール、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-第三ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-第三ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-第三ブチルフェノール)、テトラキス[メチレン-3(3, 5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン及び1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三ブチルフェニル)ブタン等が挙げられる。フェノール系酸化防止剤の配合量は、ポリオレフィン系複合樹脂100重量部に対して、0.001～5重量部が好ましく、0.01～1重量部がより好ましい。

尚、フェノール系酸化防止剤は、上記のシラン処理物を0.2～20重量%含有する当該第1の発明の複合樹脂組成物に配合してもよい。この場合、フェノール

系酸化防止剤の配合量は、該組成物 100 重量部に対して 0.001～10 重量部が好ましく、0.01～5 重量部がより好ましい。

次に、本発明における第 2 の発明について説明する。

この第 2 の発明のオレフィン系樹脂複合体については、重合用触媒の一成分として、層状化合物である粘土、粘土鉱物又はイオン交換性層状化合物を助触媒として用いる。上記粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物については、前述の第 1 の発明で説明したとおりである。

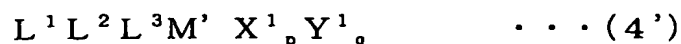
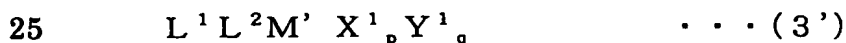
当該第 2 の発明で用いる上記層状化合物としては、有機シラン化合物で処理したものが好ましい。この有機シラン化合物としては、珪素と直接結合する元素に炭素を有する有機シラン化合物を用いることができる。このような有機シラン化合物としては、一般式 (1) で表わされる有機シラン化合物を好ましく挙げることができる。更に好ましくは、一般式 (1') で表わされる有機シラン化合物である。

該有機シラン化合物及び層状化合物の処理方法については、前述の第 1 の発明において説明したとおりである。

当該第 2 の発明で用いる遷移金属錯体は、一般に主触媒と呼ばれるものであり、周期律表第 4～6 族のメタロセン錯体や周期律表第 4～10 族の遷移金属のキレート錯体が挙げられる。当該第 2 の発明においては、周期律表第 4～6 族のメタロセン錯体が好ましい。メタロセン錯体としては、前述の第 1 の発明で示した各種の公知のものが挙げられる。

具体的なメタロセン錯体としては、前述の第 1 の発明で例示した化合物を挙げることができる。

又、遷移金属のキレート錯体としては、ヘテロ原子を有する配位子を含む下記一般式 (3') 又は (4')

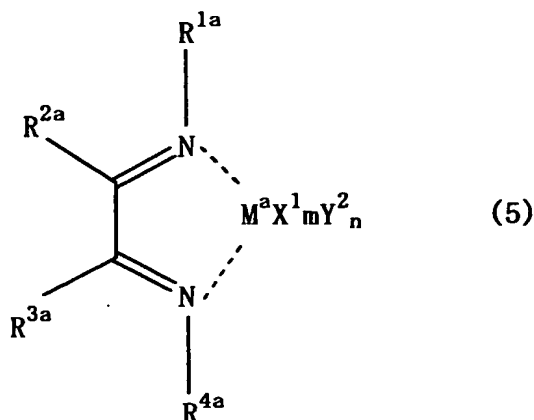


で表される金属錯体を挙げることができる。

上記一般式 (3') 及び (4') において、M' は周期律表第 4～10 族の遷移金属を示し、具体的にはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、クロム、マンガン、鉄及びニッケル等を挙げることができるが、中でも鉄及びニッケ

ルが好ましい。又、 $L^1 \sim L^3$ 、 $X^1$ 及び $Y^1$ は、前記一般式(3)及び(4)と同じである。 $p$ 及び $q$ はそれぞれ独立に0又は正の整数であり、 $p$ と $q$ の和は $M'$ の原子価に応じて0, 1, 2又は3である。

- 上記一般式(3')で表される遷移金属キレート錯体としては特に制限はないが、
- 5 酸素-窒素結合や炭素-窒素結合を有するキレート錯体が好ましい。炭素-窒素結合を有するキレート錯体としては、下記の一般式(5)のようなジイミン構造を有するものが好ましい。



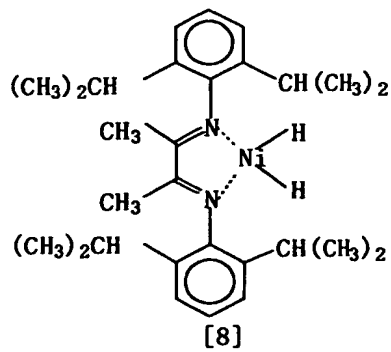
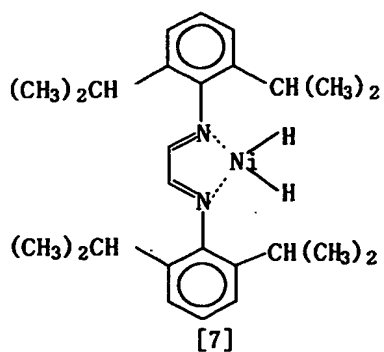
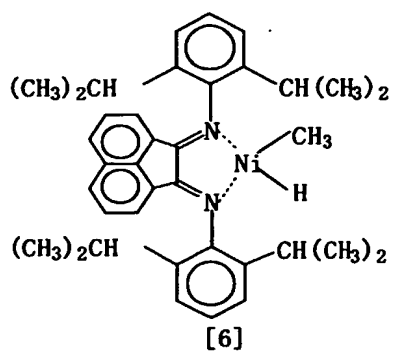
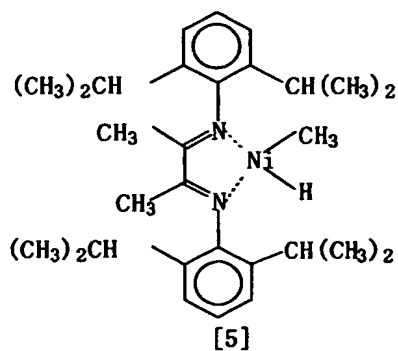
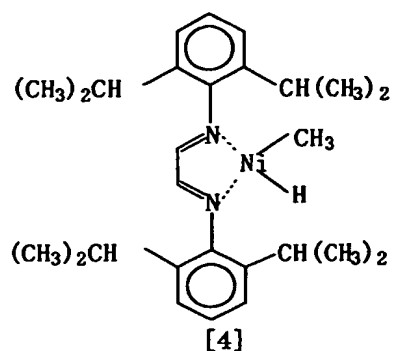
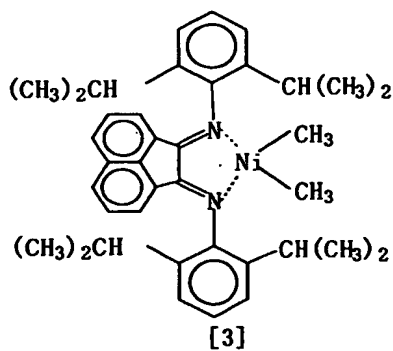
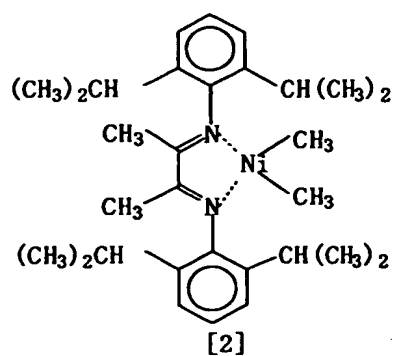
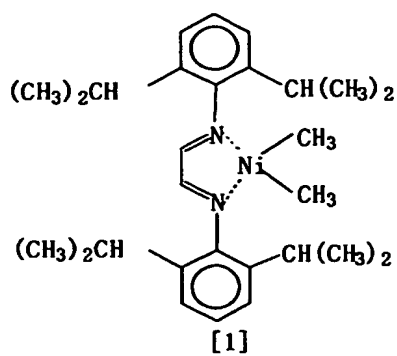
- (式中、 $M^a$ は周期律表第8～10族の遷移金属を示す。 $R^{1a}$ 及び $R^{4a}$ はそれぞれ独立に炭素数1～20の脂肪族炭化水素基又はフェニル基あるいは全炭素数7～20の環状に炭化水素基を有する芳香族基、 $R^{2a}$ 及び $R^{3a}$ はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、 $R^{2a}$ 及び $R^{3a}$ は互いに結合して環を形成してもよく、 $X^1$ 及び $Y^1$ はそれぞれ共有結合性又はイオン結合性の基を示し、互いに同一であっても異なってもよい。 $m$ 及び $n$ は0又は正の整数であり、 $m$ と $n$ の和は $M^a$ の原子価に応じて0, 1, 2又は3である。)で表される錯体化合物が挙げられる。
- 10
- 15

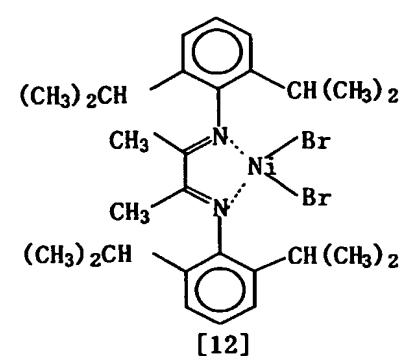
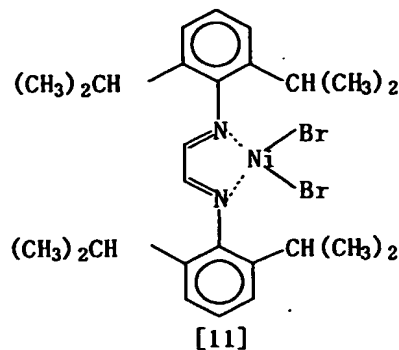
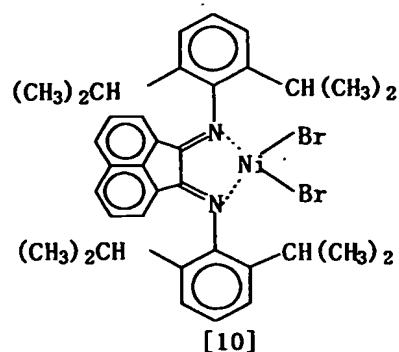
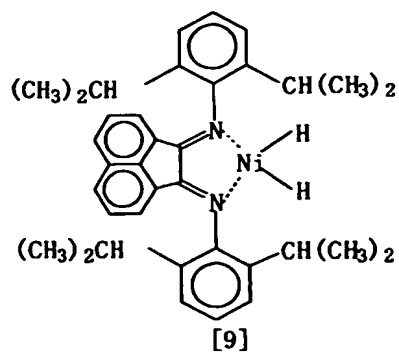
- 上記一般式(5)において、 $M^a$ としては、特にニッケルが好ましい。 $X^1$ 及び $Y^1$ としては、ハロゲン原子(好ましくは塩素原子)、炭素数1～20の炭化水素基(好ましくはメチル基)が好ましい。 $R^{1a}$ 及び $R^{4a}$ における炭素数1～20の脂肪族炭化水素基としては、炭素数1～20の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基又は炭素数3～20のシクロアルキル基等、具体的にはメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、テトラ
- 20

デシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基及びシクロオクチル基等が挙げられる。尚、シクロアルキル基の環状には低級アルキル基等の適当な置換基が導入されていてもよい。又、全炭素数7～20の環状に炭化水素基を有する芳香族基としては、例えば、フェニル基やナフチル基等の芳香族環状に、炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基が1個以上導入された基等が挙げられる。この $R^{1a}$ 及び $R^{4a}$ としては、環状に炭化水素基を有する芳香族基が好ましく、特に、2, 6-ジイソプロピルフェニル基が好適である。 $R^{1a}$ 及び $R^{4a}$ としては、互いに同一であっても異なってもよい。

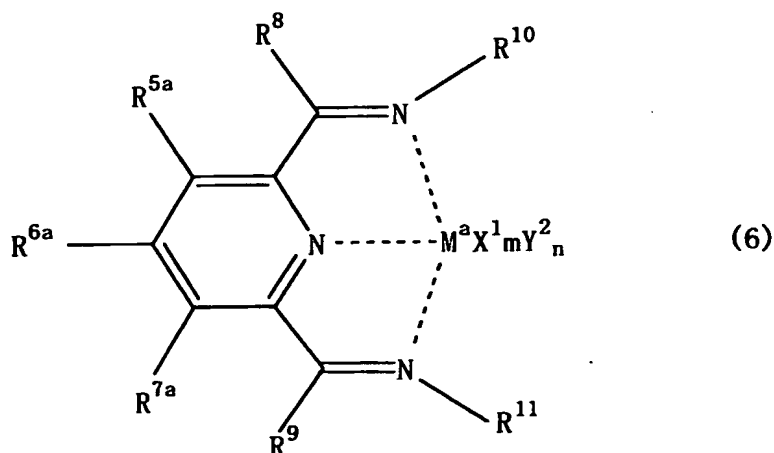
又、 $R^{2a}$ 及び $R^{3a}$ における炭素数1～20の炭化水素基としては、例えば、炭素数1～20の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基又は炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアリールアルキル基等が挙げられる。ここで炭素数1～20の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基又は炭素数3～20のシクロアルキル基としては前記と同じである。炭素数6～20のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、メチルナフチル基等が挙げられ、炭素数7～20のアリールアルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。 $R^{2a}$ 及び $R^{3a}$ としては、互いに同一であっても異なってもよい。又、互いに結合して環を形成してもよい。

前記一般式(5)で表される錯体化合物の例としては、下記の式〔1〕、〔2〕、〔3〕、〔4〕、〔5〕、〔6〕、〔7〕、〔8〕、〔9〕、〔10〕、〔11〕及び〔12〕で表される化合物等が挙げられる。





上記一般式(4')で表される遷移金属のキレート錯体としては、窒素原子を含有する鉄のキレート錯体、コバルトのキレート錯体又はニッケルのキレート錯体がより好ましい。このようなものとしては、J. Am. Chem. Soc., 1998, 120, 4049-4050やChem. Commun. 1998, 849-850、更には国際公開特許98-27124号公報、国際公開特許99-02472号公報及び国際公開特許99-12981号公報に記載されている遷移金属錯体が挙げられる。例えば下記一般式(6)



(式中、 $M^a$ は周期律表第8～10族の遷移金属を示す。 $R^{5a} \sim R^{7a}$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、それらは互いに結合して環を形成してもよく、 $R^{10}$ 及び $R^{11}$ は、それぞれ独立に炭素数1～20の脂肪族炭化水素基又は全炭素数7～20の環上に炭化水素基を有する芳香族基を示す。又、 $X^1$ 及び $Y^1$ はそれぞれ共有結合性又はイオン結合性の基を示し、互いに同一であっても異なってもよい。 $m$ 及び $n$ は0又は正の整数であり、 $m$ と $n$ の和は $M^a$ の原子価に応じて0, 1, 2又は3である。) 5  
で表される錯体を挙げることができる。

上記一般式(6)において、 $R^{5a} \sim R^{7a}$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ における炭素数1～20 10  
の炭化水素基としては、例えば炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状アルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアリールアルキル基等を挙げるすることができる。上記の炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状アルキル基として、具体的には、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種オクチル基、各種デシル基、各種テトラデシル基、各種ヘキサデシル基、各種オクタデシル基等を挙 15  
げることができる。上記の炭素数3～20のシクロアルキル基として、具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等を挙げるができる。尚、シクロアルキル基の環上には低級アルキル基等の適当な置換基が導入 20  
されている。又、炭素数6～20のアリール基として、具体的には、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、メチルナフチル基等を挙げるができる。炭素数7～20のアリールアルキル基として、具体的には、ベンジル基、フェネチル基等を挙げるができる。

上記一般式(6)において、 $R^{10}$ 及び $R^{11}$ のうち炭素数1～20の脂肪族炭化 25  
水素基としては、前記 $R^{5a} \sim R^{7a}$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ のうち炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状アルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基と同様なものが挙げられる。又、全炭素数7～20の環上に炭化水素基を有する芳香族炭化水素基 30  
としては、例えば、フェニル基やナフチル基等の芳香族環上に、炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基が1個以上導入された基等を挙げることができる。この $R^{10}$ 及び $R^{11}$ としては、環上に炭化水素基を有する芳香族基が好

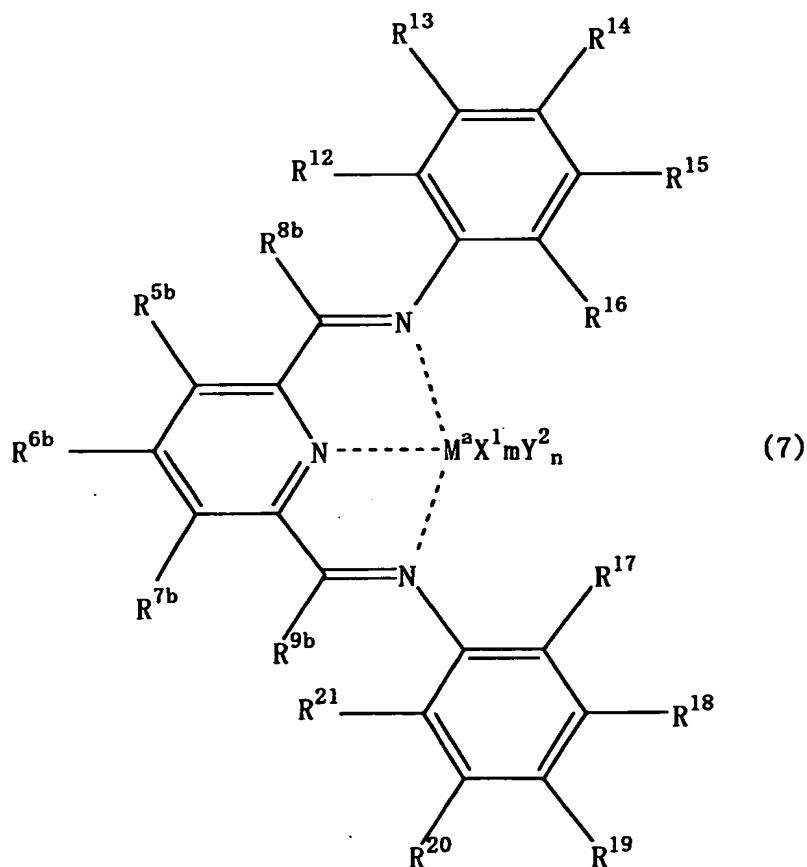


ましく、特に 2-メチルフェニル基や 2,4-ジメチルフェニル基が好適である。

上記一般式 (6) における  $M^a$ 、 $X^1$  及び  $Y^1$  は、前記と同様なものが挙げられる。 $M^a$  としては、鉄、コバルト、ニッケルが好ましい。 $X^1$  及び  $Y^1$  としては、

5 ハロゲン原子 (好ましくは塩素原子)、炭素数 1~20 の炭化水素基 (好ましくはメチル基) が好ましい。 $m$  及び  $n$  は、前記で説明したとおりである。

上記一般式 (6) で表される遷移金属のキレート錯体としては、具体的には 2,6-ジアセチルピリジンビスイミン化合物、2,6-ジホルミルピリジンビスイミン化合物、2,6-ジベンゾニールピリジンビスイミン化合物等を配位子とする鉄又はコバルト錯体が挙げられる。中でも、2,6-ジアセチルピリジンビスイミン化合物を配位子とする鉄錯体が特に好ましく、このような錯体としては、  
10 下記一般式 (7) で表される金属のキレート錯体が挙げられる。



(式中、 $M^a$  は周期律表第 8~10 族の遷移金属を示し、 $R^{5b} \sim R^{9b}$  及び  $R^{12} \sim R^{21}$  は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、置換炭化水素基  
15 又はヘテロ原子を含有する炭化水素基を示す。 $R^{12} \sim R^{21}$  のいずれか 2 つの近接

する基は互いに他と結合して環を形成してもよい。 $X^1$ 、 $Y^1$ はそれぞれ共有結合性又はイオン結合性の基を示し、互いに同一であっても異なってもよい。 $m$ 及び $n$ は0又は正の整数であり、 $m$ と $n$ の和は $M$ の原子価に応じて0、1、2又は3である。)

- 5  $R^{5b} \sim R^{9b}$ 及び $R^{12} \sim R^{21}$ のうち、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。炭化水素基としては、炭素数1～30の炭化水素基が挙げられる。具体的には、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基等の炭素数1～30の直鎖状炭化水素基、イソプロピル基、sec-ブチル基、  
10 シクロヘキシル基等の炭素数3～30の環状脂肪族炭化水素基、フェニル基、ナフチル基等の炭素数6～30の芳香族炭化水素基等が挙げられる。置換炭化水素基としては、前記の炭化水素基における1以上の水素原子が置換基で置換されたものであり、例えば、炭素数1～30の置換炭化水素基が挙げられる。置換基としては、炭化水素基、ハロゲン原子、ヘテロ原子含有炭化水素基等が挙げられる。  
15 置換基としての炭化水素基としては、前記の炭化水素基が挙げられる。ヘテロ原子としては、窒素、酸素、硫黄等が挙げられる。置換炭化水素基としては、ヘテロ芳香族環も含有してもよい。ヘテロ原子含有炭化水素基としては、各種アルコキシ基、各種アミノ基又各種シリル基等が挙げられる。

- 又、 $R^{12}$ は一級炭素からなる基、二級炭素からなる基或いは三級炭素からなる  
20 基であってもよい。 $R^{12}$ が一級炭素からなる基のとき $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{21}$ の0～2個は一級炭素からなる基であり、残りは水素原子であってもよい。 $R^{12}$ が二級炭素からなる基のとき $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{20}$ の0～1個は一級炭素からなる基又は二級炭素からなる基であり、残りは水素原子であってもよい。 $R^{12}$ が三級炭素からなる基のとき $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{21}$ は水素原子であってもよい。好ましくは以下  
25 の場合である。

- $R^{12}$ は一級炭素からなる基、二級炭素からなる基或いは三級炭素からなる基を示し、 $R^{12}$ が一級炭素からなる基のとき $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{21}$ の0～2個は一級炭素からなる基であり、残りは水素原子である。 $R^{12}$ が二級炭素からなる基のとき  
30  $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{21}$ の0～1個は一級炭素からなる基又は二級炭素からなる基であり、残りは水素原子である。 $R^{12}$ が三級炭素からなる基のとき $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、

$R^{21}$ は水素原子である。 $R^{12} \sim R^{21}$ のいずれか2つの近接する基は互いに他と結合して環を形成してもよい。

前記一般式(7)における $M^a$ 、 $X^1$ 及び $Y^1$ は、前記と同様なものが挙げられる。 $M^a$ としては、鉄、コバルト、ニッケルが好ましく、特に鉄が好ましい。 $X^1$ 及び $Y^1$ としては、ハロゲン原子(好ましくは塩素原子)、炭素数1~20の炭化水素基(好ましくはメチル基、珪素含有炭化水素基)が好ましい。 $m$ 及び $n$ は、前記で説明したとおりである。

前記一般式(7)における好ましい組合せとしては、以下の例が挙げられる。 $R^8$ と $R^9$ はメチル基又は水素原子、及び/又は $R^{5b}$ 、 $R^{6b}$ 及び $R^{7b}$ は全て水素原子、及び/又は $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 及び $R^{20}$ 全て水素原子であって、及び/又は $R^{12}$ と $R^{21}$ がそれぞれ独立にメチル基、エチル基、プロピル基或いはイソプロピル基、より好ましくは共にメチル基或いはエチル基であって、及び/又は $X^1$ 、 $Y^1$ が一価のアニオン、より好ましくはハロゲンと炭化水素からなる基から選ばれた一価のアニオンである。

又、次のような組合せも好ましい。即ち、 $R^{12}$ が一級炭素からなる基である場合は、 $R^{16}$ が一級炭素からなる基であり、 $R^{17}$ 、 $R^{11}$ は水素原子である。又、 $R^{12}$ が二級炭素からなる基である場合は、 $R^{16}$ は一級炭素からなる基又は二級炭素からなる基、より好ましくは二級炭素からなる基であり、 $R^{17}$ 、 $R^{21}$ は水素原子である。 $R^{12}$ が三級炭素からなる基である場合は、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{21}$ は水素原子である。

前記一般式(7)における特に好ましい組合せとしては、以下の例が挙げられる。

$R^{8b}$ と $R^{9b}$ はメチル基であり、 $R^{5b}$ 、 $R^{6b}$ 、 $R^{7b}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 及び $R^{20}$ は全て水素原子で、かつ $R^{12}$ と $R^{21}$ は共にメチル基である。

$R^{8b}$ と $R^{9b}$ はメチル基であり、 $R^{5b}$ 、 $R^{6b}$ 、 $R^{7b}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 及び $R^{20}$ は全て水素原子であり、かつ $R^{12}$ と $R^{21}$ は共にエチル基である。

$R^{8b}$ と $R^{9b}$ はメチル基であり、 $R^{5b}$ 、 $R^{6b}$ 、 $R^{7b}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 及び $R^{20}$ は全て水素原子で、かつ $R^{12}$ と $R^{21}$ は共にイソ

プロピル基である。

$R^{8b}$ と $R^{9b}$ はメチル基であり、 $R^{5b}$ 、 $R^{6b}$ 、 $R^{7b}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 及び $R^{20}$ は全て水素原子で、かつ $R^{12}$ と $R^{21}$ は共にn-プロピル基である。

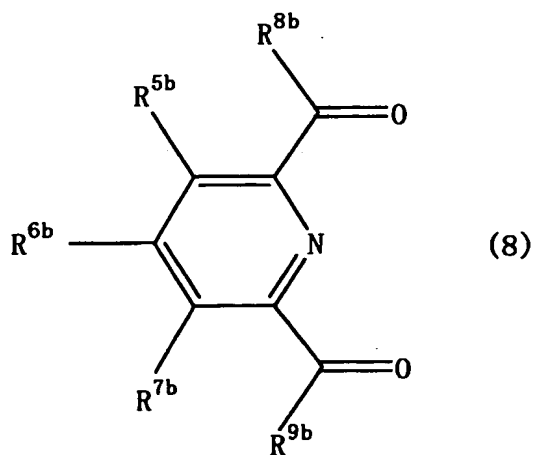
- 5  $R^{8b}$ と $R^{9b}$ はメチル基であり、 $R^{5b}$ 、 $R^{6b}$ 、 $R^{7b}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 及び $R^{20}$ は全て水素原子で、かつ $R^{12}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{19}$ 及び $R^{21}$ は全てメチル基である。

- 10  $R^{8b}$ と $R^{9b}$ はメチル基であり、 $R^{5b}$ 、 $R^{6b}$ 、 $R^{7b}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 及び $R^{20}$ は全て水素原子で、かつ $R^{12}$ と $R^{21}$ は共に塩素原子である。

$R^{8b}$ と $R^{9b}$ はメチル基であり、 $R^{5b}$ 、 $R^{6b}$ 、 $R^{7b}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 及び $R^{20}$ は全て水素原子で、かつ $R^{12}$ と $R^{21}$ は共にトリフルオロメチル基である。

- 15 この場合、いずれも $X^1$ 、 $Y^1$ は、塩素、臭素、ニトリル化合物の中から選ばれることが好ましく、特に好ましくは塩素である。

前記一般式(7)で表される遷移金属のキレート錯体の製造方法の一例を挙げれば、下記一般式(8)で表されるケトン化合物



- 20 と $H_2NR^{22}$ や $H_2NR^{23}$ で表されるアミン化合物を反応させる方法が挙げられる。

ここで、 $R^{22}$ は一般式(7)における、置換基 $R^{12} \sim R^{16}$ で修飾されたフェニル基であり、 $R^{23}$ は置換基 $R^{17} \sim R^{21}$ で修飾されたフェニル基である。反応

させる場合は、蟻酸等の有機酸を触媒として用いてもよい。更に、上記の製造方法により得られた化合物に遷移金属 $M^a$ のハロゲン化物（例えば、メタルハライド等）を反応させる方法が挙げられる。

5 前記遷移金属錯体の使用量は、粘土、粘土鉱物又はイオン交換性層状化合物 1 g に対して 0.01～100 マイクロモルが好ましく、0.1～100 マイクロモルが更に好ましく、1～50 マイクロモルがより好ましい。

10 当該第2の発明においては、オレフィン系樹脂組成物を製造する際に、粘土、粘土鉱物又はイオン交換性層状化合物と有機アルミニウム化合物を接触させた後、遷移金属錯体を接触させた触媒を用いてオレフィン及び／又はジエン重合を行なうことが好ましい。上記において、粘土、粘土鉱物又はイオン交換性層状化合物、遷移金属錯体、有機アルミニウム化合物及びモノマーの接触順序は特に問わない。

15 上記の有機アルミニウム化合物としては、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム又は前記一般式（2）で表わされるアルミニウムオキシ化合物が好ましい。この一般式（2）で表わされるアルミニウムオキシ化合物については、前述の第1の発明で説明したとおりである。

又、当該第2の発明においては、オレフィンとして、前述の第1の発明において、オレフィンとして例示した各種の $\alpha$ -オレフィン、ハロゲン置換 $\alpha$ -オレフィン、環状オレフィン、鎖状ジエン、環状ジエンを用いることができ、更にスチレン類も用いることができる。

20 上記スチレン類としては、スチレン、p-メチルスチレン、p-エチルスチレン、p-プロピルスチレン、p-イソプロピルスチレン、p-ブチルスチレン、p-t-ブチルスチレン、p-フェニルスチレン、o-メチルスチレン、o-エチルスチレン、o-プロピルスチレン、o-イソプロピルスチレン、m-メチルスチレン、m-エチルスチレン、m-イソプロピルスチレン、m-ブチルスチレン、メシチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,5-ジメチルスチレン、  
25 3,5-ジメチルスチレン等のアルキルスチレン類、p-メトキシスチレン、o-メトキシスチレン、m-メトキシスチレン等のアルコキシスチレン類、p-クロロスチレン、m-クロロスチレン、o-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、m-ブロモスチレン、o-ブロモスチレン、p-フルオロスチレン、m-フルオロスチレン、o-フルオロスチレン、o-メチル-p-フルオロスチレン等のハ  
30

ロゲン化スチレン、更にはトリメチルシリルスチレン、ビニル安息香酸エステル、ジビニルベンゼン等が挙げられる。

- 当該第2の発明で用いるジエンとしては、ブタジエン、イソプレン、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン等の鎖状ジエン；ノルボルナジエン、5-エチリデンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン等の環状ジエンが挙げられる。

当該第2の発明で用いるオレフィン系樹脂組成物としては、エチレン、プロピレン、スチレン及びジエンから選ばれるモノマーを重合して得られたものが好ましく、特にプロピレンを重合して得られたものが好ましい。

- 10 当該第2の発明に係るオレフィン系樹脂組成物において、ポリオレフィン樹脂の含量は、70～99.5重量%、層状化合物の含量は0.5～30重量%であることが好ましく、ポリオレフィン樹脂90～99重量%、層状化合物10～1重量%がより好ましい。

- 層状化合物を有機シラン化合物で処理したシラン処理物を用いる場合、重合は、15 室温から150℃の範囲で行うのが好ましい。重合温度が150を超えると、シラン処理物の分散性が悪くなる恐れがある。遷移金属錯体としてチタン錯体を用いた場合は、シラン処理物に極僅か残存する水又はシラン処理物が元々有する表面水酸基を十分に反応除去できる量の有機アルミ化合物でシラン処理物进行处理してから、シラン処理物と遷移金属錯体からなる重合触媒を調製し、オレフィンを20 重合させるのが好ましい。

- 当該第2の発明のオレフィン系樹脂複合体は、上記オレフィン系樹脂組成物に金属塩化合物及び／又は塩基性無機化合物を添加したものである。これらの化合物を添加することにより、剛性が向上する。金属塩化合物としては、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸等の脂肪族カルボン酸の金属塩；安息香酸、ナフトエ酸等の芳香族カルボン酸の金属塩；金属アルコラート、金属アミド等が挙げ25 られる。金属塩化合物の金属としては、ナトリウム、カリウム、リチウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム等の典型金属（周期律表第1～3族金属元素）が好ましい。塩基性無機化合物としては、炭酸イオン又は塩基性水酸基を有するものが好ましい。炭酸イオンを有する化合物としては、ハイドロタルサイト、30 炭酸カルシウム等が挙げられ、塩基性水酸基を有する化合物としては水酸化アル

ミニウム等が挙げられる。

これらの化合物の添加量は、上記オレフィン系樹脂組成物 100 重量部に対して 0.01～5 重量部が好ましく、0.1～5 重量部がより好ましい。これらの化合物の最適な添加量は、重合に用いた層状化合物の性状や含量により変動する。

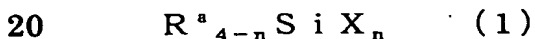
- 5 これらの化合物の添加量は、層状化合物の使用量の 1～100 重量%とすることが好ましく、より好ましくは 10～60 重量%である。

これらの化合物を上記オレフィン系樹脂組成物に配合するには、重合反応装置における後工程で、重合反応スラリー（液）に直接添加するか、あるいはオレフィン系樹脂組成物をペレットに成形する前及び／又は成形した後に添加すればよい。

次に、本発明における第 3 の発明について説明する。

- この第 3 の発明の高剛性複合成体の製造方法においては、重合用触媒の成分として層状化合物を助触媒として用いる。この層状化合物としては、粘土、粘土鉱物又はイオン交換性層状化合物を挙げることができる。上記の粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物については、前述の第 1 の発明で説明したとおりである。

当該第 3 の発明で用いる層状化合物としては、有機シラン化合物で処理したシラン処理物が好ましい。該有機シラン化合物としては、珪素と直接結合する元素に炭素を有する有機シラン化合物が好ましく、一般式（1）



- （式中、 $R^a$ は珪素と直接結合する元素が炭素、珪素又は水素である基を示し、少なくとも一つの  $R^a$ は珪素と直接結合する元素が炭素である基である。 $R^a$ が複数ある場合、複数の  $R^a$ は同一でも異なってもよい。 $X$ はハロゲン原子、又は珪素と直接結合する元素が窒素若しくは酸素である基を示し、 $X$ が複数ある場合、複数の  $X$ は同一でも異なってもよい。 $n$ は 1～3 の整数である。）

- 25 で表される有機シラン化合物が更に好ましい。一般式（1）において、珪素と直接結合する元素が炭素である基としては、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基及び環状飽和炭化水素基等が挙げられる。当該第 3 の発明においては、アルキル基、アルケニル基及び環状飽和炭化水素基が好ましい。アルキル基の場合、アルキル基の炭素の総数が 2～12 であることが好ましい。

アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-デシル基等が挙げられる。アルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられ、当該第3の発明においては炭素数2~6のものが好ましい。アリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等が挙げられる。アラルキル基としては、ベンジル基やフェネチル基等が挙げられる。環状飽和炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等が挙げられ、当該第3の発明においてはシクロペンチル基やシクロヘキシル基が好ましい。

- 10 珪素と直接結合する元素が珪素である基としては、ヘキサメチルジシラン基、ヘキサフェニルジシラン基、1、2-ジメチル-1、1、2、2-テトラフェニルジシラン基、ドデカメチルシクロヘキサジシラン基等が挙げられる。

- 珪素と直接結合する元素が水素である基としては、エチルジクロロシラン基、ジメチルクロロシラン基、トリメトキシシラン基、ジエチルシラン基、ジメチルジエチルアミノシラン基、アリルジメチルシラン基等が挙げられる。
- 15

Xについては、前記一般式(1')で表わされる有機シラン化合物のXについて説明したとおりである。前記一般式(1)で表わされる有機シラン化合物の具体例としては、前述の第1の発明において、一般式(1')で表わされる有機シラン化合物の具体例として示したものと同一ものを挙げることができる。又、一般式(1)で表わされる有機シラン化合物のうち、好ましい有機シラン化合物としては、前述の第1の発明と同様に、前記一般式(1a)で表わされる有機シラン化合物を挙げるができる。

20

当該第3の発明における該層状化合物の処理方法については、前述の第1の発明において説明したとおりである。

- 25 当該第3の発明で用いる遷移金属錯体は、一般に主触媒と呼ばれるものであり、周期律表第4~6族のメタロセン錯体や周期律表第4~10族の遷移金属のキレート錯体が挙げられる。当該第3の発明においては、周期律表第4~6族のメタロセン錯体が好ましい。メタロセン錯体としては、前述の第1の発明の説明で示した各種の公知のものが挙げられる。

- 30 具体的なメタロセン錯体としては、前述の第1の発明で例示した化合物を挙げ



ることができる。

一方、遷移金属のキレート錯体については、前述の第2の発明において説明したとおりである。

当該第3の発明においては、これらの遷移金属錯体の中で、好ましいものとして、プロピレンに対して重合能のあるインデニル系錯体及び共重合能のよい架橋  
5 ハーフメタロセン（含む拘束幾何型は配位子錯体）が挙げられる。

具体例としては、ジメチルシリレンビス（2-メチル-4, 5-ベンゾインデ  
ニル）ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス（2-メチル-4-フ  
ェニルインデニル）ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス（2-メ  
10 チル-4-ナフチルインデニル）ジルコニウムジクロライド、（1, 2-ジメチル  
シリレン）（2, 1'-ジメチルシリレン）ビス（インデニル）ジルコニウムジク  
ロライド、（ $\eta^5$ -ブチルアミド）ジメチル（テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジ  
エニル）シランチタニウムジクロリド、（1, 2-エタンジイル）（メチルアミド）  
（テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル）シランチタニウムジクロリド等  
15 が挙げられる。

当該第3の発明において、ポリオレフィン系複合樹脂を製造する際の層状化合物、遷移金属錯体及びモノマーの接触順序は特に問わない。

しかし、層状化合物の層間に介在する微量の水分及び表面水酸基を除去するため、有機アルミニウム化合物により反応除去した後、層状化合物と遷移金属錯  
20 体を接触させた触媒を用いてオレフィン及び／又はジエン重合を行なうことが好ましい。

特に、周期律表第4～6族金属のメタロセン錯体乃至キレート錯体を用いる場合は、層状化合物を有機アルミニウム化合物で処理することが好ましい。  
層状化合物を有機アルミニウム化合物で処理する条件は、上記シラン処理物の水分を除去するために有機アルミニウム化合物で処理する条件と同一である。  
25

尚、シラン処理物を有機アルミニウム化合物で処理した系においても、上記処理を再度行った方が重合性及び層状化合物の樹脂への分散性が更に向上する。

上記の有機アルミニウム化合物としては、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム又は前記一般式（2）で表わされるアルミニウムオキシ化合物が好ましい。  
30

当該第3の発明で用いるオレフィンとしては、前述の第2の発明においてオレフィンとして例示した各種の $\alpha$ -オレフィン、ハロゲン置換 $\alpha$ -オレフィン、環状オレフィン、鎖状ジエン、環状ジエン、スチレン類を挙げることができる。

層状化合物と周期律表第4～10族の遷移金属錯体を含む触媒を用いるオレフィンの重合は、生成するポリオレフィン系複合樹脂中に層状化合物が、通常0.2～80重量%存在するような重合条件を選定する。

層状化合物に対する遷移金属錯体の使用量は多い方が層状化合物の分散性は良くなるが、実用的には、層状化合物1gに対して0.01～100マイクロモルが好ましく、0.1～100マイクロモルが更に好ましく、1～50マイクロモルがより好ましい。重合温度が150℃以上になると、ポリオレフィン系複合樹脂中の層状化合物の分散性が悪くなるので好ましくない。従って、重合は、室温から150℃未満の範囲で行うのが好ましい。

ポリオレフィン系複合樹脂中のポリオレフィン重合体の含量は、層状化合物の配合量を差し引いた量となり、通常99.8～20重量%である。

ポリオレフィン重合体の含量が20重量%未満になると、ポリオレフィン系複合樹脂の物性が低下するうえ、層状化合物の分散性が著しく悪化するおそれがある。

ポリオレフィン重合体には、単独重合体のみではなく、エチレンに $\alpha$ -オレフィンやノルボルネンの共重合体、プロピレンとエチレンのランダム共重合体、エチレンとスチレンの交互共重合体が含まれる。

共重合体としては、炭素数2～4の1-オレフィン及びジエン等から選ばれる一種以上のモノマーを重合して得られたものが好ましい。

当該第3の発明の高剛性複合成形体は、ポリオレフィン系複合樹脂に金属塩化合物を配合し、熱時せん断処理することにより製造することもできる。

金属塩化合物を添加することにより、更に剛性が向上する。金属塩化合物としては、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸等の脂肪族カルボン酸の金属塩；安息香酸、ナフトエ酸等の芳香族カルボン酸の金属塩；ナトリウム-2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-エチリデンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)

フォスフェート等の有機リン酸塩、金属アルコラート、金属フェノラート、金属アミド等が挙げられる。金属塩化合物の金属としては、ナトリウム、カリウム、リチウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム等の典型金属（周期律表第1～3族金属元素）が好ましい。

- 5 具体例としては、ジステアリン酸カルシウム、ステアリン酸ナトリウム、ジ（p-tert-ブチル安息香酸）アルミニウムヒドロキシドが挙げられる。

金属塩化合物の添加量は、ポリオレフィン系複合樹脂100重量部に対して0.01～5重量部が好ましく、0.1～5重量部がより好ましい。

- 10 金属塩化合物の最適な添加量は、重合に用いた層状化合物の性状や含量により変動する。その添加量は、層状化合物の使用量の1～100重量%とすることが好ましく、より好ましくは2～40重量%である。

金属塩化合物をポリオレフィン系複合樹脂に配合するには、重合反応装置における後工程で、重合反応スラリー（液）に直接添加するか、あるいはポリオレフィン系複合樹脂をペレットに成形する前及び／又は成形した後に添加すればよい。

- 15 当該第3の発明の高剛性複合成形体は、ポリオレフィン系複合樹脂をマスターバッチとして用い、熱可塑性樹脂を配合し、熱時せん断処理後成形することにより製造することもできる。

- 20 熱可塑性樹脂としては、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド等が挙げられる。

- 25 又、フェノール系酸化防止剤を配合することもできる。フェノール系酸化防止剤としては、2、6-ジ-第三ブチル-p-クレゾール、2、6-ジ-第三ブチル-p-フェノール、2、4-ジ-メチル-6-第三ブチル-クレゾール、ブチルヒドロキシアニソール、2、2'-メチレンビス（4-メチル-6-第三ブチルフェノール）、4、4'-ブチリデンビス（3-メチル-6-第三ブチルフェノール）、4、4'-チオビス（3-メチル-6-第三ブチルフェノール）、テトラキス〔メチレン-3（3、5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕メタン、1、1、3-トリス（2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三ブチルフェニル）ブタン等が挙げられる。フェノール系酸化防止剤の配合量は、ポリオレフィン系複合樹脂100重量部に対して、0.001～5重量部が好
- 30

ましく、0.01～1重量部がより好ましい。

ポリオレフィン系複合樹脂を単に成形機により熱プレスするだけでは、十分な剛性を持つ複合材料は得られず、熱時せん断処理することによりはじめて著しく高い剛性が発現する。

- 5      せん断処理とは、ポリオレフィン系複合樹脂にせん断力作用させる操作を言う。その操作には、ヘンシェルミキサー、単軸又は多軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサー、ロール、プラストミル等を使用することができる。

せん断処理圧力としては、通常0～40MPa、好ましくは、0.1～10MPaが挙げられる。

- 10     せん断処理温度としては、ポリオレフィン系複合樹脂中のポリオレフィン重合体が溶融する温度でよいが、一般に100～300℃の範囲、好ましくは160～230℃がよい。

せん断処理時間としては、10秒～1時間でよい。

- 15     せん断処理時には、ポリオレフィン系複合樹脂を不活性ガス雰囲気下におくことが好ましい。場合により、スチームを添加したり、減圧下ポリオレフィン系複合樹脂中の揮発分を除去してもよい。

せん断処理後の成形条件は一般に、成形圧力としては、2～40MPa程度が挙げられる。

- 20     成形温度は、一般に100～300℃の範囲、好ましくは160～230℃がよい。

成形機としては、短軸又は長軸押出機、二軸押出機等が使用される。

又、せん断操作は、押出成形機、射出成形機等を使用し、せん断処理と成形を同時に行うこともできる。

次に、本発明における第4の発明について説明する。

- 25     この第4の発明のオレフィン／極性ビニルモノマー共重合体の製造方法においては、重合用触媒として、(A)層状化合物と(B)周期律表第4～10族の遷移金属錯体を含む触媒が用いられる。上記(A)成分の層状化合物としては、粘土、粘土鉱物又はイオン交換性層状化合物を挙げることができる。上記の粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物については、前述の第1の発明で説明したとおり
- 30     である。

当該第 4 の発明で用いる層状化合物としては、有機シラン化合物で処理したものが好ましい。この有機シラン化合物としては、珪素と直接結合する元素に炭素を有する有機シラン化合物を用いることができる。このような有機シラン化合物としては、一般式 (1) で表わされる有機シラン化合物を好ましく挙げることができる。更に好ましくは、一般式 (1') で表わされる有機シラン化合物である。

該有機シラン化合物については、前述及び第 1 の発明において説明したとおりである。

(A) 成分の層状化合物を有機シラン化合物で処理するには、まず、層状化合物を、粘土コロイド水分散液とするに十分な量の水、好ましくは、層状化合物の重量の 40 倍以上の量の水に加えて、層状化合物のコロイド水分散液を調製する。つぎに、このようにして調製した層状化合物コロイド水分散液に、上記有機シラン化合物を添加し、加熱攪拌することにより、層状化合物の有機シラン化合物による処理を行う。この処理を行う際の温度は、 $-30 \sim 100^{\circ}\text{C}$  において行うことができるが、触媒調製時間を短縮するためには  $100^{\circ}\text{C}$  近傍の温度で処理するのが好ましい。そして、この処理時間は、使用する層状化合物の種類や処理温度により一律ではないが、30 分間～10 時間程度とすればよい。

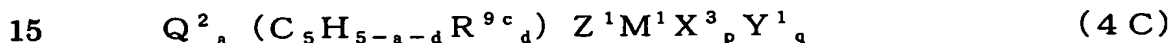
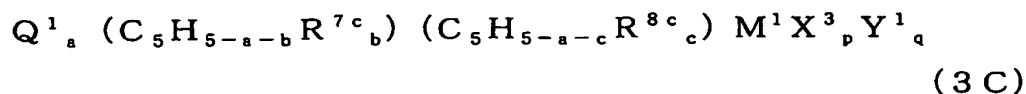
又、ここで用いる上記有機シラン化合物の使用割合は、(A) 成分の層状化合物の重量 1 kg 当たり、珪素原子のモル数において  $0.001 \sim 1000$ 、好ましくは  $0.01 \sim 500$  である。このシラン化合物のモル数が  $0.001$  未満であると触媒の重合活性が低く、 $1000$  を超えると再び活性が低下することがあるからである。

このようにして、層状化合物コロイド水分散液を有機シラン化合物によって処理すると、層状化合物コロイド水分散液はスラリー懸濁液に変化する。このスラリーには、再度、水を加えて洗浄し、フィルターで濾過し、乾燥させることにより、有機シラン処理層状化合物を固体として得ることができる。

尚、後述する (B) 成分として周期律表第 4～6 族金属のキレート錯体やチタン錯体を用いた場合、(A) 成分の層状化合物は、シラン処理を施し、更に有機アルミニウム化合物 (後述するものと同様のものを用いることができる。) で処理した後に、遷移金属錯体と接触させてからオレフィンと極性ビニルモノマーとの共重合を行なった方が触媒活性が高くなる。チタン以外の遷移金属メタロセン触媒

錯体を用いる場合は、層状化合物をシラン処理した方が活性が高くなるが、有機アルミニウムによる前処理は必ずしも必要とするものではない。

当該第4の発明において、(B)周期律表第4～10族の遷移金属錯体としては、周期律表4～6族の遷移金属を含むメタロセン錯体又は周期律表4～10族、好ましくは8～10族の遷移金属を含み、ヘテロ原子の配位子を持つキレート錯体が用いられる。これらのうち、エチレンやプロピレンに対しても重合能があり、活性が高い点から、インデニル錯体が好ましい。又、共重合能が良好な架橋ハーフメタロセン（拘束幾何型配位子錯体やC<sub>2</sub>G<sub>2</sub>C錯体を含む）も用いることができる。周期律表4～6族のメタロセン錯体としては、活性の面より下記の一般式(3C)～(5C)で表される遷移金属化合物を好ましいものとして挙げることができ、又周期律表8～10族のキレート錯体としては、下記の一般式(6C)で表される遷移金属化合物を好ましいものとして挙げるができる。



- [式中、 $Q^1$ は、二つの共役五員環配位子( $C_5H_5-_{a-b}R^{7c}_b$ )及び( $C_5H_5-_{a-c}R^{8c}_c$ )を架橋する結合性基を示し、 $Q^2$ は、共役五員環配位子( $C_5H_5-_{a-d}R^{9c}_d$ )と $Z^1$ 基を架橋する結合性基を示す。 $R^{7c}$ 、 $R^{8c}$ 及び $R^{9c}$ は、それぞれ炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示し、 $a$ は0、1又は2である。 $b$ 、 $c$ 及び $d$ は、 $a=0$ のときはそれぞれ0～5の整数、 $a=1$ のときはそれぞれ0～4の整数、 $a=2$ のときはそれぞれ0～3の整数を示す。 $(p+q)$ は( $M^1$ の価数-2)であり、 $r$ は $M^1$ の価数を示す。 $M^1$ は周期律表4～6族の遷移金属、 $M^2$ は周期律表8～10族の遷移金属を示し、 $(u+v)$ は $M^2$ の価数を示す。又、 $L^{1c}$ 、 $L^{2c}$ は、それぞれ配位結合性の配位子を表し、 $X^3$ 、 $Y^1$ 、 $Z^1$ 、 $X^4$ 、 $Y^2$ は、それぞれ共有結合性又はイオン結合性の配位子を表している。尚、 $L^{1c}$ 、 $L^{2c}$ 、 $X^4$ 及び $Y^2$ は、それぞれ互いに結合して環構造を形成していてもよい。]

この $Q^1$ 及び $Q^2$ の具体例としては、(1)メチレン基、エチレン基、イソプロピレン基、メチルフェニルメチレン基、ジフェニルメチレン基、シクロヘキシレン基等の炭素数1～4のアルキレン基、シクロアルキレン基又はその側鎖低級アルキル若しくはフェニル置換体、(2)シリレン基、ジメチルシリレン基、メチルフェニルシリレン基、ジフェニルシリレン基、ジシリレン基、テトラメチルジシリレン基等のシリレン基、オリゴシリレン基又はその側鎖低級アルキル若しくはフェニル置換体、(3) $(CH_3)_2Ge$ 基、 $(C_6H_5)_2Ge$ 基、 $(CH_3)P$ 基、 $(C_6H_5)P$ 基、 $(C_4H_9)N$ 基、 $(C_6H_5)N$ 基、 $(CH_3)B$ 基、 $(C_4H_9)B$ 基、 $(C_6H_5)B$ 基、 $(C_6H_5)Al$ 基、 $(CH_3O)Al$ 基等のゲルマニウム、リン、窒素、硼素又はアルミニウムを含む炭化水素基〔低級アルキル基、フェニル基、ヒドロカルビルオキシ基（好ましくは低級アルコキシ基）等〕等が挙げられる。これらの中で、活性の面よりアルキレン基及びシリレン基が好ましい。

又、 $(C_5H_5-a-bR^{7c})$ 、 $(C_5H_5-a-cR^{8c})$ 及び $((C_5H_5-a-dR^{9c})$ は共役五員環配位子であり、 $R^{7c}$ 、 $R^{8c}$ 及び $R^{9c}$ は、それぞれ炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示し、 $a$ は0、1又は2である。 $b$ 、 $c$ 及び $d$ は、 $a=0$ のときはそれぞれ0～5の整数、 $a=1$ のときはそれぞれ0～4の整数、 $a=2$ のときはそれぞれ0～3の整数を示す。ここで、炭化水素基としては、炭素数1～20のものが好ましく、特に炭素数1～12のものが好ましい。

この炭化水素基は一価の基として、共役五員環基であるシクロペンタジエニル基と結合していてもよく、又これが複数個存在する場合には、その2個が互いに結合してシクロペンタジエニル基の一部と共に環構造を形成していてもよい。即ち、該共役五員環配位子の代表例は、置換又は非置換のシクロペンタジエニル基、インデニル基及びフルオレニル基である。ハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素及びフッ素原子が挙げられ、アルコキシ基としては、炭素数1～12のものが好ましく挙げられる。珪素含有炭化水素基としては、例えば $-Si(R^{10c})(R^{11c})(R^{12c})$  ( $R^{10c}$ 、 $R^{11c}$ 及び $R^{12c}$ は炭素数1～24の炭化水素基)等が挙げられ、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基及び硼素含有炭化水素基としては、それぞれ $P-(R^{13c})(R^{14c})$ 、 $-N(R^{13c})(R^{14c})$ 及び $-B(R^{13c})(R^{14c})$  ( $R^{13c}$ 及び $R^{14c}$ は炭素数1～18の炭化水素基)等が挙げられる。 $R^{7c}$ 、 $R^{8c}$ 及び $R^{9c}$

$R^{9c}$ がそれぞれ複数ある場合には、複数の $R^{7c}$ 、複数の $R^{8c}$ 及び複数の $R^{9c}$ は、それぞれにおいて同一であっても異なってもよい。又、一般式(3C)において、共役五員環配位子( $C_5H_5-a-bR^{7c}$ )及び( $C_5H_5-a-cR^{8c}$ )は同一であっても異なってもよい。

- 5 炭素数1～24の炭化水素基又は炭素数1～18の炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アリール基、脂環式脂肪族炭化水素基等が挙げられる。アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-デシル基等が挙げられ、本発明においては炭素数1～20のものが好ましい。アルケニル基としては、ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、1-ヘキセニル基、1-オクテニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられ、本発明においては炭素数2～10のものが好ましい。アリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等が挙げられ、本発明においては炭素数6～14のものが好ましい。脂環式脂肪族炭化水素基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。
- 10
- 15

- 一方、 $M^1$ は周期律表4～6族の遷移金属元素を示し、具体例としてはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、モリブデン、タングステン等を挙げることができるが、これらの中で活性の面よりチタン、ジルコニウム及びハフニウムが好ましい。 $Z^1$ は共有結合性の配位子であり、具体的にはハロゲン原子、酸素(—O—)、硫黄(—S—)、炭素数1～20、好ましくは1～10のアルコキシ基、炭素数1～20、好ましくは1～12のチオアルコキシ基、炭素数1～40、好ましくは1～18の窒素含有炭化水素基(例えば、*t*-ブチルアミノ基、*t*-ブチルイミノ基等)、炭素数1～40、好ましくは1～18のリン含有炭化水素基を示す。 $X^3$ 及び $Y^1$ は、それぞれ共有結合性の配位子又は結合性の配位子であり、具体的には水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20、好ましくは1～10の炭化水素基、炭素数1～20、好ましくは1～10のアルコキシ基、アミノ基、炭素数1～20、好ましくは1～12のリン含有炭化水素基(例えば、ジフェニルホスフィン基等)又は炭素数1～20、好ましくは1～12の珪素含有炭化水素基(例えば、トリメチルシリル基等)、炭素数1～20、好ましくは炭素数1～12の炭化水素基あるいはハロゲン含有硼素化合物(例えば $B(C_6H_5$
- 20
- 25
- 30



5)  $4, BF_4$ ) を示す。これらの中でハロゲン原子及び炭化水素基が好ましい。この  $X^3$  及び  $Y^1$  はたがいにより同一であっても異なってもよい。又、 $X^4$  は共有結合性の配位子であり、具体的にはハロゲン原子、ヒドロカルビルアミノ基あるいはヒドロカルビルオキシ基であり、好ましくはアルコキシ基である。当該第4の発明において、(B) 成分としては、前記一般式 (3 C) 又は (4 C) で表される遷移金属化合物が好ましく、この中でもインデニル、シクロペンタジエニル又はフルオレニル構造を有する配位子を持つ錯体が特に好ましい。

(I) 前記一般式 (3 C) 又は (4 C) で表される遷移金属化合物の具体例として、以下の化合物を挙げるができる。

- 10 ①ビス (シクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ビス (メチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ビス (ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ビス (トリメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ビス (テトラメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ビス (n-ブチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ビス (インデニル) チタニウムジクロリド, ビス (フルオレニル) チタニウムジクロリド, ビス (シクロペンタジエニル) チタニウムクロロヒドリド, ビス (シクロペンタジエニル) メチルチタニウムクロリド, ビス (シクロペンタジエニル) エチルチタニウムクロリド, ビス (シクロペンタジエニル) フェニルチタニウムクロリド, ビス (シクロペンタジエニル) ジメチルチタニウム, ビス (シクロペンタジエニル) ジフェニルチタニウム, ビス (シクロペンタジエニル) ジネオペンチルチタニウム, ビス (シクロペンタジエニル) ジヒドロチタニウム, (シクロペンタジエニル) (インデニル) チタニウムジクロリド, (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, ビス (メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, ビス (ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, ビス (トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, ビス (テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, ビス (n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, ビス (フルオレニル) ジルコ
- 15
- 20
- 25
- 30

ニウムジクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムクロロヒドリド、  
 ビス(シクロペンタジエニル)メチルジルコニウムクロリド、ビス(シクロペン  
 タジエニル)エチルジルコニウムクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)フェ  
 ニルジルコニウムクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウ  
 5 ム、ビス(シクロペンタジエニル)ジフェニルジルコニウム、ビス(シクロペン  
 タジエニル)ジネオペンチルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジヒ  
 ドロジルコニウム、(シクロペンタジエニル)(インデニル)ジルコニウムジクロ  
 リド、(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド等の架  
 橋する結合基を有さず共役五員環配位子を2個有する遷移金属化合物、

- 10 ②メチレンビス(インデニル)チタニウムジクロリド、エチレンビス(インデ  
 ニル)チタニウムジクロリド、メチレンビス(インデニル)チタニウムクロロヒ  
 ドリド、エチレンビス(インデニル)メチルチタニウムクロリド、エチレンビス  
 (インデニル)メトキシクロロチタニウム、エチレンビス(インデニル)チタニ  
 ウムジエトキシド、エチレンビス(インデニル)ジメチルチタニウム、エチレン  
 15 ビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)チタニウムジクロリド、エチ  
 レンビス(2-メチルインデニル)チタニウムジクロリド、エチレンビス(2,  
 4-ジメチルインデニル)チタニウムジクロリド、エチレンビス(2-メチルー  
 4-トリメチルシリルインデニル)チタニウムジクロリド、エチレンビス(2,  
 4-ジメチルー5, 6, 7-トリヒドロインデニル)チタニウムジクロリド、エ  
 20 チレン(2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3', 5'-ジメチルシクロ  
 ペンタジエニル)チタニウムジクロリド、エチレン(2-メチルー4-*t*-ブチ  
 ルシクロペンタジエニル)(3'-*t*-ブチルー5'-メチルシクロペンタジエニ  
 ル)チタニウムジクロリド、エチレン(2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエ  
 ニル)(2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリ  
 25 ド、イソプロピリデンビス(2-メチルインデニル)チタニウムジクロリド、イ  
 ソプロピリデンビス(インデニル)チタニウムジクロリド、イソプロピリデンビ  
 ス(2, 4-ジメチルインデニル)チタニウムジクロリド、イソプロピリデン(2,  
 4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3' 5'-ジメチルシクロペンタジエニル)  
 チタニウムジクロリド、イソプロピリデン(2-メチルー4-*t*-ブチルシクロ  
 30 ペンタジエニル)(3'-*t*-ブチルー5'-メチルシクロペンタジエニル)チタ

- ニウムジクロリド, メチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, メチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムクロロヒドリド, メチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジメチルチタニウム, メチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジフェニルチタニウム, メチレン (シクロペンタジエニル) (トリメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, メチレン (シクロペンタジエニル) (テトラメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3-メチルインデニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデン (2-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, エチレン (シクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, エチレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, エチレン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, エチレン (2, 5-ジエチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジエチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジエチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, シクロヘキシリデン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, シクロヘキシリデン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, メチレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, エチレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, メチレンビス (インデニル) ジルコニウムクロロヒドリド, エチレンビス (インデニル) メチルジルコニウムクロリド,

- エチレンビス (インデニル) メトキシクロロジルコニウム, エチレンビス (インデニル) ジルコニウムジエトキシド, エチレンビス (インデニル) ジメチルジルコニウム, エチレンビス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド, エチレンビス (2-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, エチレンビス (2, 4-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, エチレンビス (2-メチル-4-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド, エチレンビス (2, 4-ジメチル-5, 6, 7-トリヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド, エチレン (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, エチレン (2-メチル-4-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3'-tert-ブチル-5'-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, エチレン (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, イソプロピリデンビス (2-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, イソプロピリデンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, イソプロピリデンビス (2, 4-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, イソプロピリデン (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, イソプロピリデン (2-メチル-4-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3'-tert-ブチル-5'-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, メチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, メチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムクロロヒドリド, メチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム, メチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジフェニルジルコニウム, メチレン (シクロペンタジエニル) (トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, メチレン (シクロペンタジエニル) (テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, イソプロピリデン (シクロペンタ

- ジエニル) (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, イソプロピリデン  
 (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド, イソプロピ  
 リデン (2-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロ  
 リド, イソプロピリデン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (3, 4-ジ  
 5 メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, イソプロピリデン (2,  
 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド,  
 エチレン (シクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) ジ  
 ルコニウムジクロリド, エチレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジル  
 コニウムジクロリド, エチレン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (フル  
 10 オレニル) ジルコニウムジクロリド, エチレン (2, 5-ジエチルシクロペンタ  
 ジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド, ジフェニルメチレン (シク  
 ロペンタジエニル) (3,) ハフニウムジエトキシド, エチレンビス (インデニル)  
 ジメチルハフニウム 4-ジエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリ  
 ド, ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジエチルシクロペン  
 15 タジエニル) ジルコニウムジクロリド, シクロヘキシリデン (シクロペンタジエ  
 ニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド, シクロヘキシリデン (2, 5-  
 ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル)  
 ジルコニウムジクロリド, メチレンビス (インデニル) ハフニウムジクロリド,  
 エチレンビス (インデニル) ハフニウムジクロリド, メチレンビス (インデニル)  
 20 ハフニウムクロロヒドリド, エチレンビス (インデニル) メチルハフニウムクロ  
 リド, エチレンビス (インデニル) メトキシクロロハフニウム, エチレンビス (イ  
 ンデニル) ハフニウムジエトキシド, エチレンビス (インデニル) ジメチルハフ  
 ニウム, エチレンビス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) ハフニウム  
 ジクロリド, エチレンビス (2-メチルインデニル) ハフニウムジクロリド, エ  
 25 チレンビス (2, 4-ジメチルインデニル) ハフニウムジクロリド, エチレンビ  
 ス (2-メチル-4-トリメチルシリルインデニル) ハフニウムジクロリド, エ  
 チレンビス (2, 4-ジメチル-5, 6, 7-トリヒドロインデニル) ハフニウ  
 ムジクロリド, エチレン (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 5'  
 -ジメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド, エチレン (2-メチ  
 30 ル-4-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3'-tert-ブチル-5'-メチルシ

- クロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド, エチレン (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド, イソプロピリデンビス (2-メチルインデニル) ハフニウムジクロリド, イソプロピリデンビス (インデニル) ハフニウムジクロリド, イソプロピリデンビス (2, 4-ジメチルインデニル) ハフニウムジクロリド, イソプロピリデン (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3' 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド, イソプロピリデン (2-メチル-4-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3'-tert-ブチル-5'-メチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド, メチレン (シクロペンタジエニル)
- 10 (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド, メチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムクロロヒドリド, メチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジメチルハフニウム, メチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジフェニルハフニウム, メチレン (シクロペンタジエニル) (トリメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド, メチレン (シクロペンタジエニル) (テトラメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド, イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド, イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド, イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3-メチルインデニル) ハフニウムジクロリド, イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ハフニウムジクロリド, イソプロピリデン (2-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ハフニウムジクロリド, イソプロピリデン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド, イソプロピリデン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ハフニウムジクロリド, エチレン (シクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド, エチレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ハフニウムジクロリド, エチレン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ハフニウムジクロリド, エチレン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ハフニウムジクロリド, ジフェ
- 15
- 20
- 25
- 30

ニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジエチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド, ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジエチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド, シクロヘキシリデン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ハフニウムジクロリド, シクロヘキシリデン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド等のアルキレン基で架橋した共役五員環配位子を2個有する遷移金属化合物、

③ジメチルシリレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (2-メチルインデニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (2, 4-ジメチルインデニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-ナフチルインデニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-フェニルインデニル) チタニウムジクロリド, フェニルメチルシリレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, フェニルメチルシリレンビス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) チタニウムジクロリド, フェニルメチルシリレンビス (2, 4-ジメチルインデニル) チタニウムジクロリド, フェニルメチルシリレン (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, フェニルメチルシリレン (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, フェニルメチルシリレンビス (テトラメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ジフェニルシリレンビス (2, 4-ジメチルインデニル) チタニウムジクロリド, ジフェニルシリレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, ジフェニルシリレンビス (2-メチルインデニル) チタニウムジクロリド, テトラメチルジシリレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, テトラメチルジシリレンビス (シクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, テトラメチルジシリレン (3-メチルシクロペンタジエニル) (インデニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリ

- レン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (トリメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (テトラメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジエチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (トリエチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (テトラエチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (2-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (2-エチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (2, 5-ジエチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, ジエチルシリレン (2-メチルシクロペンタジエニル) (2', 7'-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (2', 7'-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (2-エチルシクロペンタジエニル) (2', 7'-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (ジエチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (ジメチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (エチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (ジエチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチル



- ルシリレンビス (2-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (2, 4-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-ナフチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド, フェニルメチルシリレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, フェニルメチルシリレンビス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド, フェニルメチルシリレンビス (2, 4-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, フェニルメチルシリレン (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, フェニルメチルシリレン (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, フェニルメチルシリレンビス (テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, ジフェニルシリレンビス (2, 4-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, ジフェニルシリレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, ジフェニルシリレンビス (2-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, テトラメチルジシリレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, テトラメチルジシリレンビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, テトラメチルジシリレン (3-メチルシクロペンタジエニル) (インデニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (トリエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (テトラエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (フ

- ルオレニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-*t*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (2-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル)
- 5 ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (2-エチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (2, 5-ジエチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド, ジエチルシリレン (2-メチルシクロペンタジエニル) (2', 7'-
- 10 -ジ-*t*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (2', 7'-ジ-*t*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (2-エチルシクロペンタジエニル) (2', 7'-ジ-*t*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (ジエチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)
- 15 ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (ジメチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (エチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (ジエチルシクロペンタジエニル)
- 20 (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (インデニル) ハフニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) ハフニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (2-メチルインデニル) ハフニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (2, 4-ジメチルインデニル) ハフニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル)
- 25 ハフニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル) ハフニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-ナフチルインデニル) ハフニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-フェニルインデニル) ハフニウムジクロリド, フェニルメチルシリレンビス
- 30 (インデニル) ハフニウムジクロリド, フェニルメチルシリレンビス (4, 5,

- 6, 7-テトラヒドロインデニル) ハフニウムジクロリド, フェニルメチルシリレンビス (2, 4-ジメチルインデニル) ハフニウムジクロリド, フェニルメチルシリレン (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド, フェニルメチルシリレン (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド, フェニルメチルシリレンビス (テトラメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド, ジフェニルシリレンビス (2, 4-ジメチルインデニル) ハフニウムジクロリド, ジフェニルシリレンビス (インデニル) ハフニウムジクロリド, ジフェニルシリレンビス (2-メチルインデニル) ハフニウムジクロリド, テトラメチルジシリレンビス (インデニル) ハフニウムジクロリド, テトラメチルジシリレンビス (シクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド, テトラメチルジシリレン (3-メチルシクロペンタジエニル) (インデニル) ハフニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (トリメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (テトラメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジエチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (トリエチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (テトラエチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ハフニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル) ハフニウムジクロリド, ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ハフニウムジクロリド, ジメチルシリレン (2-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ハフニウムジクロリド, ジメチルシリレン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ハフニウムジクロリド, ジメチルシリレン (2-エチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ハフニウムジクロリド, ジメチルシリレン (2, 5-ジエチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ハフニウムジクロリド, ジエチルシリレン (2-メチルシクロペンタジエニル) (2', 7'-

ジー t-ブチルフルオレニル) ハフニウムジクロリド, ジメチルシリレン (2,  
 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (2', 7'-ジー t-ブチルフルオレニル)  
 ハフニウムジクロリド, ジメチルシリレン (2-エチルシクロペンタジエニル)  
 (2', 7'-ジー t-ブチルフルオレニル) ハフニウムジクロリド, ジメチルシ  
 5 リレン (ジエチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジー t-ブチルフルオレニル)  
 ハフニウムジクロリド; ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (オク  
 タヒドフルオレニル) ハフニウムジクロリド, ジメチルシリレン (ジメチルシク  
 ロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ハフニウムジクロリド, ジメチ  
 ルシリレン (エチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ハフニ  
 10 ウムジクロリド, ジメチルシリレン (ジエチルシクロペンタジエニル) (オクタヒ  
 ドロフルオレニル) ハフニウムジクロリド等のシリレン基架橋共役五員環配位子  
 を2個有する遷移金属化合物、

④ジメチルゲルミレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, ジメチルゲ  
 ルミレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, メチ  
 15 ルアルミレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, フェニルアルミレンビ  
 ス (インデニル) チタニウムジクロリド, フェニルホスフィレンビス (インデニ  
 ル) チタニウムジクロリド, エチルボレンビス (インデニル) チタニウムジクロ  
 リド, フェニルアルミレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, フェニル  
 アルミレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド、ジ  
 20 メチルゲルミレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, ジメチルゲルミ  
 レン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド, メチル  
 アルミレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, フェニルアルミレンビ  
 ス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, フェニルホスフィレンビス (インデ  
 ニル) ジルコニウムジクロリド, エチルボレンビス (インデニル) ジルコニウム  
 25 ジクロリド, フェニルアミレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, フ  
 ェニルアミレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリ  
 ド、ジメチルゲルミレンビス (インデニル) ハフニウムジクロリド, ジメチルゲ  
 ルミレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ハフニウムジクロリド, メチ  
 ルアルミレンビス (インデニル) ハフニウムジクロリド, フェニルアルミレンビ  
 30 ス (インデニル) ハフニウムジクロリド, フェニルホスフィレンビス (インデニ

ル) ハフニウムジクロリド, エチルボレンビス (インデニル) ハフニウムジクロリド, フェニルアミレンビス (インデニル) ハフニウムジクロリド, フェニルアミレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ハフニウムジクロリド等のゲルマニウム, アルミニウム, 硼素, リン又は窒素を含む炭化水素基で架橋された共

5 役五員環配位子を2個有する遷移金属化合物、

- ⑤ペンタメチルシクロペンタジエニル (ジフェニルアミノ) チタニウムジクロリド, インデニル (ジフェニルアミノ) チタニウムジクロリド, ペンタメチルシクロペンタジエニル-ビス (トリメチルシリル) アミノチタニウムジクロリド, ペンタメチルシクロペンタジエニルフェノキシチタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル)  $\epsilon$ -ブチルアミノチタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) フェニルアミノチタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (テトラヒドロインデニル) デシルアミノチタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (テトラヒドロインデニル) [ビス (トリメチルシリル) アミノ] チタニウムジクロリド, ジメチルゲルミレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) フェニルアミノチタニウムジクロリド, ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメトキシド, ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロリド, ペンタメチルシクロペンタジエニル-ビス (フェニル) アミノジルコニウムジクロリド, インデニル-ビス (フェニル) アミノジルコニウムジクロリド, ペンタメチルシクロペンタジエニル-ビス (トリメチルシリル) アミノジルコニウムジクロリド, ペンタメチルシクロペンタジエニルフェノキシジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル)  $\epsilon$ -ブチルアミノジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) フェニルアミノジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (テトラヒドロインデニル) デシルアミノジルコニウムジクロリド, ジメチルシリレン (テトラヒドロインデニル) [ビス (トリメチルシリル) アミノ] ジルコニウムジクロリド, ジメチルゲルミレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) フェニルアミノジルコニウムジクロリド, ペンタメチルシクロペンタジエニルジルコニウムトリメトキシド, ペンタメチルシクロペンタジエニルジルコニウムトリクロリド, ペンタメチルシクロペンタジエニル-ビス (フェニル) アミノハフニウムジクロリド, インデニル-ビス (フェニル)

アミノハフニウムジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニル-ビス (トリメチルシリル) アミノハフニウムジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルフェノキシハフニウムジクロリド、ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) t-ブチルアミノハフニウムジクロリド、ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) フェニルアミノハフニウムジクロリド、ジメチルシリレン (テトラヒドロインデニル) デシルアミノハフニウムジクロリド、ジメチルシリレン (テトラヒドロインデニル) [ビス (トリメチルシリル) アミノ] ハフニウムジクロリド、ジメチルゲルミレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) フェニルアミノハフニウムジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルハフニウムトリメトキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルハフニウムトリクロリド等の共役五員環配位子を1個有する遷移金属化合物、

⑥ (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -イソプロピリデン) -ビス (シクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -ジメチルシリレン) -ビス (シクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -イソプロピリデン) -ビス (シクロペンタジエニル) ジメチルチタニウム, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -イソプロピリデン) -ビス (シクロペンタジエニル) ジベンジルチタニウム, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -イソプロピリデン) -ビス (シクロペンタジエニル) ビス (トリメチルシリル) チタニウム, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -イソプロピリデン) -ビス (シクロペンタジエニル) ビス (トリメチルシリルメチル) チタニウム, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (インデニル) チタニウムジクロリド, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -エチレン) -ビス (インデニル) チタニウムジクロリド, (1, 1' -エチレン) (2, 2' -ジメチルシリレン) -ビス (インデニル) チタニウムジクロリド, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -シクロヘキシリデン) -ビス (インデニル) チタニウムジクロリド, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -イソプロピリデン) -ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -ジメチルシリレン) -ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -イソプロピリデン) -ビス (シクロペンタジエニル)

- ジメチルジルコニウム, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -イソプロピリデン) -ビス (シクロペンタジエニル) ジベンジルジルコニウム, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -イソプロピリデン) -ビス (シクロペンタジエニル) ビス (トリメチルシリル) ジルコニウム, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -イソプロピリデン) -ビス (シクロペンタジエニル) ビス (トリメチルシリルメチル) ジルコニウム, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -エチレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -エチレン) (2, 2' -ジメチルシリレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -シクロヘキシリデン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -イソプロピリデン) -ビス (シクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -ジメチルシリレン) -ビス (シクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -イソプロピリデン) -ビス (シクロペンタジエニル) ジメチルハフニウム, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -イソプロピリデン) -ビス (シクロペンタジエニル) ジベンジルハフニウム, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -イソプロピリデン) -ビス (シクロペンタジエニル) ビス (トリメチルシリル) ハフニウム, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -イソプロピリデン) -ビス (シクロペンタジエニル) ビス (トリメチルシリルメチル) ハフニウム, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (インデニル) ハフニウムジクロリド, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -エチレン) -ビス (インデニル) ハフニウムジクロリド, (1, 1' -エチレン) (2, 2' -ジメチルシリレン) -ビス (インデニル) ハフニウムジクロリド, (1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -シクロヘキシリデン) -ビス (インデニル) ハフニウムジクロリド等の配位子同士が二重架橋された共役五員環配位子を2個有する遷移金属化合物、

⑦更には、上記①～⑥に記載の化合物において、これらの化合物の塩素原子を臭素原子、ヨウ素原子、水素原子、メチル基、フェニル基、ベンジル基、メトキシ基、ジメチルアミノ基等に置換えたものを挙げることができる。

⑧上記①～⑦に記載の化合物のうち、③のシリレン基架橋共役五員環配位子を2個有する遷移金属化合物であって、遷移金属がジルコニウム又はチタンである遷移金属化合物が、特に好ましく用いられる。

(II) 一般式(5C)表される遷移金属化合物の具体例としては、以下の化合物を挙げることができる。

テトラ-*n*-ブトキシチタニウム、テトラ-*i*-プロポキシチタニウム、テトラフェノキシチタニウム、テトラクレゾキシチタニウム、テトラクロロチタニウム、テトラキス(ジエチルアミノ)チタニウム、テトラプロモチタニウム、及びチタンをジルコニウム、ハフニウムに置換えた化合物等を挙げることができる。

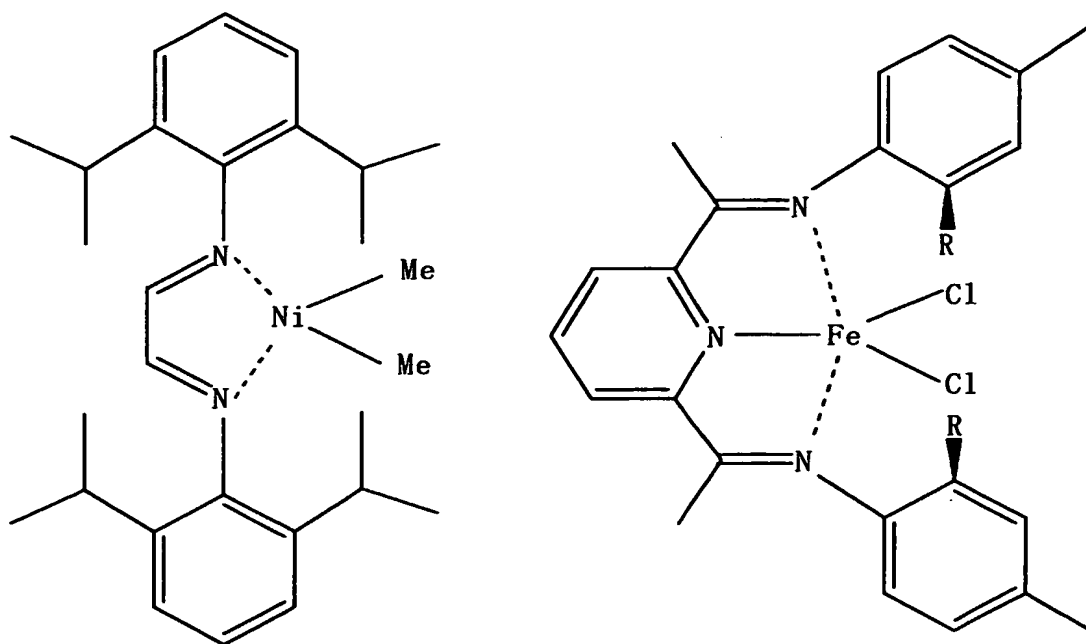
これらの遷移金属化合物の中で、アルコキシチタニウム化合物、アルコキシジルコニウム化合物及びアルコキシハフニウム化合物が好ましい。

(III) 一般式(6C)で表される遷移金属化合物において、 $M^2$ は周期律表8～10族の遷移金属を示し、具体的には鉄、コバルト、ニッケル、パラジウム、白金等が挙げられるが、そのうちニッケル、パラジウム、鉄が好ましい。又、 $L^{1c}$ 、 $L^{2c}$ は、それぞれ窒素原子もしくはリン原子を介して遷移金属と結合した配位結合性の有機配位子を表わし、 $X^4$ 、 $Y^2$ はそれぞれ共有結合性、又はイオン結合性の配位子を表している。ここで、 $X^4$ 、 $Y^2$ については、前述したように、具体的には、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20、好ましくは1～10の炭化水素基、炭素数1～20、好ましくは1～10のアルコキシ基、イミノ基、アミノ基、炭素数1～20、好ましくは1～12のリン含有炭化水素基(例えば、ジフェニルホスフィン基等)又は炭素数1～20、好ましくは1～12の珪素含有炭化水素基(例えば、トリメチルシリル基等)、炭素数1～20、好ましくは1～12の炭化水素基、あるいはハロゲン含有硼素化合物[例えば $B(C_6H_5)_4$ 、 $BF_4$ ]を示す。これらの中では、ハロゲン原子及び炭化水素基が好ましい。この $X^4$ 及び $Y^2$ は、たがいに同一であっても異なってもよい。更に、 $L^{1c}$ 、 $L^{2c}$ の具体例としては、トリフェニルホスフィン；アセトニトリル；ベンゾニトリル；1,2-ビスジフェニルホスフィノエタン；1,3-ビスジフェニルホスフィノプロパン；1,1'-ビスジフェニルホスフィノフェロセン；シクロオクタジェン；ピリジン；キノリン；N-メチルピロリジン；ビストリメチルシリルアミノビストリメチルシリルイミノホスホラン等を挙げることができる。尚、上記



$L^{1c}$ ,  $L^{2c}$ ,  $X^4$ 及び $Y^2$ は、それぞれ互いに結合して環構造を形成していてもよい。

- この一般式(6C)で表される遷移金属化合物について、その具体例を示すと、
- ジブロモビストリフェニルホスフィンニッケル, ジクロロビストリフェニルホスフィンニッケル, ジブロモジアセトニトリルニッケル, ジブロモジベンゾニトリルニッケル, ジブロモ(1, 2-ビスジフェニルホスフィノエタン)ニッケル, ジブロモ(1, 3-ビスジフェニルホスフィノプロパン)ニッケル, ジブロモ(1, 1'-ジフェニルビスホスフィノフェロセン)ニッケル, ジメチルビストリフェニルホスフィンニッケル, ジメチル(1, 2-ビスジフェニルホスフィノエタン)ニッケル, メチル(1, 2-ビスジフェニルホスフィノエタン)ニッケルテトラフルオロボレート, (2-ジフェニルホスフィノー1-フェニルエチレンオキシ)フェニルピリジンニッケル, ジクロロビストリフェニルホスフィンパラジウム, ジクロロジベンゾニトリルパラジウム, ジクロロジアセトニトリルパラジウム, ジクロロ(1, 2-ビスジフェニルホスフィノエタン)パラジウム, ビストリフェニルホスフィンパラジウムビステトラフルオロボレート, ビス(2, 2'-ビピリジン)メチル鉄テトラフルオロボレートエーテラート及び下記に示す化合物等が挙げられる。



[式中、Meはメチル基を、Rはメチル基又はイソプロピル基を示す。]

これら化合物の中でも、メチル（１，２－ビスジフェニルホスフィノエタン）  
ニッケルテトラフルオロボレートやビストリフェニルホスフィンパラジウムビス  
テトラフルオロボレート、ビス（２，２’－ビピリジン）メチル鉄テトラフルオ  
ロボレートエーテラートのようなカチオン型錯体や上記式で表わされる化合物が  
5 好ましく用いられる。当該第４の発明の触媒においては、（Ｂ）成分の遷移金属化  
合物は、一種用いてもよく二種以上を組み合わせ用いてもよい。

（Ｃ）成分のオレフィンとしては、オレフィン類、スチレン類等が挙げられる。

オレフィン類については特に制限はないが、エチレン、炭素数３～２０の $\alpha$ －  
オレフィンが好ましい。この $\alpha$ －オレフィンとしては、例えば、プロピレン、１  
10 ーブテン、１ーペンテン、１ーヘキセン、１ーヘプテン、１ーオクテン、１ーノ  
ネン、１ーデセン、４ーフェニルー１ーブテン、６ーフェニルー１ーヘキセン、  
３ーメチルー１ーブテン、４ーメチルー１ーブテン、３ーメチルー１ーペンテン、  
４ーメチルー１ーヘキセン、５ーメチルー１ーヘキセン、３，３ージメチルー１  
ーペンテン、３，４ージメチルー１ーペンテン、４，４ージメチルー１ーペンテ  
15 ン、ビニルシクロヘキサン等の直鎖又は分岐状 $\alpha$ －オレフィン類、１，３ーブタ  
ジエン、１，４ーペンタジエン、１，５ーヘキサジエン等のジエン類、ヘキサフ  
ルオロプロペン、テトラフルオロエチレン、２ーフルオロプロペン、フルオロエ  
チレン、１，１ージフルオロエチレン、３ーフルオロプロペン、トリフルオロエ  
チレン、３，４ージクロロー１ーブテン等のハロゲン置換 $\alpha$ －オレフィン、シク  
20 ロペンテン、シクロヘキセン、ノルボルネン、５ーメチルノルボルネン、５ーエ  
チルノルボルネン、５ープロピルノルボルネン、５，６ージメチルノルボルネン、  
５ーベンジルノルボルネン等の環状オレフィン類が挙げられる。スチレン類とし  
ては、スチレン、*p*－メチルスチレン、*p*－エチルスチレン、*p*－プロピルスチ  
レン、*p*－イソプロピルスチレン、*p*－ブチルスチレン、*p*－*t*－ブチルスチレ  
25 ン、*p*－フェニルスチレン、*o*－メチルスチレン、*o*－エチルスチレン、*o*－プ  
ロピルスチレン、*o*－イソプロピルスチレン、*m*－メチルスチレン、*m*－エチル  
スチレン、*m*－イソプロピルスチレン、*m*－ブチルスチレン、メシチルスチレン、  
２，４ージメチルスチレン、２，５ージメチルスチレン、３，５ージメチルスチ  
レン等のアルキルスチレン類、*p*－メトキシスチレン、*o*－メトキシスチレン、  
30 *m*－メトキシスチレン等のアルコキシスチレン類、*p*－クロロスチレン、*m*－ク

ロロスチレン、*o*-クロロスチレン、*p*-ブロモスチレン、*m*-ブロモスチレン、*o*-ブロモスチレン、*p*-フルオロスチレン、*m*-フルオロスチレン、*o*-フルオロスチレン、*o*-メチル-*p*-フルオロスチレン等のハロゲン化スチレン、更にはトリメチルシリルスチレン、ビニル安息香酸エステル、ジビニルベンゼン等  
5 が挙げられる。

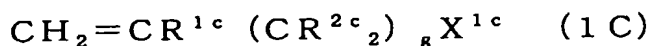
当該第4の発明においては、(C)成分のオレフィン是一種用いてもよいし、二種以上を組み合わせてもよい。二種以上のオレフィンの共重合を行う場合、上記オレフィン類を任意に組み合わせることができる。

又、当該第4の発明においては、上記オレフィン類と他の単量体とを共重合させてもよく、この際用いられる他の単量体としては、例えばブタジエン、イソブレン、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン等の鎖状ジオレフィン類、ノルボルネン、1,4,5,8-ジメタノー1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-ノルボルネン等の多環状オレフィン類、ノルボルナジエン、5-エチリデンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン等の環状ジオレフィン類等を挙げることができる。  
10  
15

当該第4の発明において、(C)成分のオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、炭素数4~12の1-オレフィン、環状オレフィン及びスチレンから選ばれるものが好ましい。この中で、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、スチレンのいずれかであることがより好ましく、エチレン及びプロピレンが特に好適である。  
20

共重合体中のオレフィン単位含量は70~99.9重量%であることが好ましく、90~99.9重量%が特に好ましい。当該第4の発明の製造方法は、オレフィンとしてプロピレンを用い、共重合体中のプロピレン単位含量が70重量%以上の共重合体を得るのに好適な製造方法である。

25 (D)成分の極性ビニルモノマーは特に限定されないが、一般式(1C)



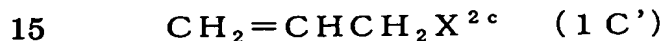
[式中、 $\text{R}^{1c}$ 及び $\text{R}^{2c}$ は、水素原子又は炭素数1~10の炭化水素基、 $\text{X}^{1c}$ は、 $\text{OH}$ 、 $\text{OR}^{3c}$ 、 $\text{NH}_2$ 、 $\text{NHR}^{3c}$ 、 $\text{NR}^{3c}_2$ 、 $\text{COOH}$ 、 $\text{COOR}^{3c}$ 、 $\text{SH}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{F}$ 、 $\text{I}$ 又は $\text{Br}$ ( $\text{R}^{3c}$ は炭素数1~10の炭化水素基、又は珪素又はアルミニウムを含有する官能基)を示し、 $g$ は0~20の整数である。]  
30

で表されるものが好ましい。

- 炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アリール基等が挙げられる。アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-デシル基等が挙げられ、当該第 4 の発明においては炭素数 1 ～ 20 のものが好ましい。アルケニル基としては、ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、1-ヘキセニル基、1-オクテニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられ、本発明においては炭素数 2 ～ 10 のものが好ましい。アリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等が挙げられ、当該第 4 の発明においては炭素数 6 ～ 14 のものが好ましい。

珪素を含有する官能基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリ-*tert*-ブチルシリル基、トリイソプロピルシリル基等が挙げられる。*n* は 1 ～ 10 が好ましい。

当該第 4 の発明において、極性ビニルモノマーとしては、一般式 (1 C')



[式中、 $\text{X}^{2c}$  は、 $\text{OH}$ 、 $\text{OR}^{3c}$ 、 $\text{NH}_2$ 、 $\text{NHR}^{3c}$ 、 $\text{NR}^{3c}_2$ 、又は  $\text{SH}$  ( $\text{R}^{3c}$  は炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基、又は珪素又はアルミニウムを含有する官能基)を示す。]

で表されるものが特に好ましい。

- 極性ビニルモノマーの具体例としては、*N*-トリメチルシリルアリルアミン、*N*-トリメチルシリル-3-ブテニルアミン、*N*-トリメチルシリル-5-ヘキセニルアミン等のアミン類、アリルアルコール、2-メチル-3-ブテン-2-オール、3-ブテン-1-オール、2-メチル-3-ブテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、5-ヘキセン-1-オール、6-ヘプテン-1-オール、7-オクテン-1-オール、8-ノネン-1-オール、9-デセン-1-オール及び 10-ウンデセン-1-オール等のアルコール類や、アリルブチルエーテル、アリルエチルエーテル、アリルベンジルエーテル、ジアリルエーテル、3-ブテニルブチルエーテル、3-ブテニルエチルエーテル及び 3-ブテニルベンジルエーテル等のエーテル類を挙げることができる。
- 尚、 $\text{OH}$  基や  $\text{NH}$  基のような活性水素を有する極性ビニルモノマーを使用する

場合、予め珪素やアルミニウムを含有する官能基で保護すると、重合活性を増大させることができる。

重合反応は、ブタン、ペンタン、ヘキサン、トルエン、シクロヘキサン等の炭化水素や、液化 $\alpha$ -オレフィン等の溶媒存在下、あるいは無溶媒の条件下に行わ

- 5 れる。(A)層状化合物に対する(B)遷移金属錯体の使用量が多いほど触媒重量当たりの活性が向上するが、実用的には、遷移金属錯体の使用量は層状化合物1g当たり0.1~100マイクロモル程度である。重合温度は、-50℃~250℃程度であるが、室温~150℃が好ましい。圧力は特に制限されないが、好ましくは、常圧~200MPaの範囲である。又、重合系内に分子量調節剤として
- 10 て水素を存在させてもよい。

重合工程においては、①重合反応槽で、発熱による内温の上昇を15℃以内(好ましくは10℃以内)に抑える、②予め、重合触媒にオレフィンで予備重合処理を施す、のいずれかの条件を満足させれば、重合活性とともに共重合の選択性を確保することができる。

- 15 重合に際しては、必要に応じて下記の有機アルミニウム化合物を添加することができる。有機アルミニウム化合物としては、下記一般式(7C)



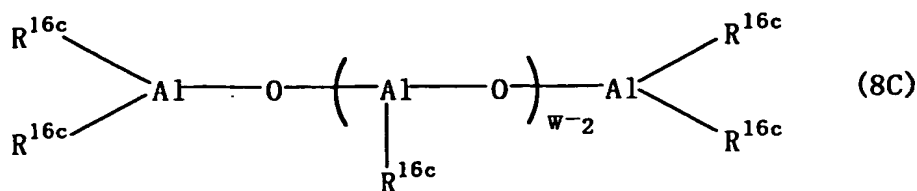
(式中、 $R^{15c}$ は炭素数1~10のアルキル基、 $Q^3$ は水素原子、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基又はハロゲン原子を示し、 $v$ は1

20 ~3の整数である。)

で示される化合物(トリメチルアルミニウムを除く)が用いられる。

- 前記一般式(7C)で示される化合物の具体例としては、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムセスキクロリド等が挙げられる。これらの有機アルミニウム化合物は
- 25 一種用いてもよく、二種以上を組合せて用いてもよい。

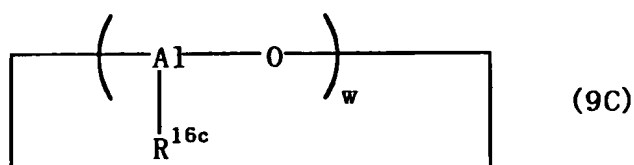
- 又、他の有機アルミニウム化合物としては、アルミニウムオキシ化合物が挙げ
- 30 られる。アルミニウムオキシ化合物としては、下記一般式(8C)



(式中、R<sup>16c</sup>は炭素数1～20、好ましくは2～12のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基等の炭化水素基あるいはハロゲン原子を示し、wは平均重合度を示し、通常2～50、好ましくは2～40の整数である。

5 尚、各  $R^{16}$  は同じでも異なってもよい。）

で示される鎖状アルミノキサン、及び下記一般式（9C）



(式中、 $R^{16c}$ 及び $w$ は前記一般式(8C)におけるものと同じである。)

で示される環状アルミノキサンを挙げることができる。前記アルミノキサンの具体例としては、エチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサン等が挙げられる。

当該第4の発明において、有機アルミニウム化合物としては、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、上記一般式(8C)において、 $R^{16c}$ のうち少なくとも一つが炭素数2以上のアルキル基であり、それ以外の $R^{16c}$ が炭素数1~10のアルキル基であるものが好ましい。トリメチルアルミニウムやメチルアルミノキサンを用いると、付加重合物が塊状となり、重合後のハンドリング操作が困難となるおそれがある。

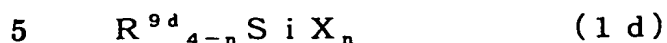
次に本発明における第 5 の発明について説明する。

第5の発明は、ビニル化合物重合用触媒、その製造方法、上記重合用触媒を用  
20 いるビニル化合物の重合方法、それにより得られたビニル化合物重合体及び該ビ  
ニル化合物重合体を含む複合樹脂と複合樹脂組成物である。

この第5の発明におけるビニル化合物重合用触媒は、(X)層状化合物をアルケニルシランで処理して得られたアルケニルシラン処理体と、(Y)周期律表第4～6又は8～10族遷移金属錯体を含むものである。

上記 (X) 成分における層状化合物としては、粘土、粘土鉱物又はイオン交換性層状化合物を挙げることができる。上記の粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物については、前述の第 1 の発明で説明したとおりである。

この層状化合物を処理するのに用いられるアルケニルシランとしては、一般式



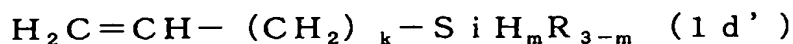
(式中、 $R^{9d}$  は炭化水素含有基で、且つ少なくとも一つが炭素・炭素二重結合を有する基であり、 $X$  はハロゲン原子、又は珪素と直接結合する元素が窒素若しくは酸素である基を示し、 $n$  は 1 ～ 3 の整数である。但し、 $R^{9d}$  が複数の場合、 $R^{9d}$  は、同一でも異なっていてよく、 $X$  が複数ある場合、複数の  $X$  は同一えでも異なっていてよい。)

で表わされるシラン化合物を挙げることができる。

その具体例としては、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、  
 ビニルエチルジクロロシラン、ビニルオクチルジクロロシラン、ビニルジフェニ  
 ルクロロシラン、アリルトリクロロシラン、アリルメチルジクロロシラン、アリ  
 15 ルエチルジクロロシラン、アリル (2-シクロヘキセニル-2-エチル) ジクロ  
 ロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルヘキシルジクロロシラン、アリ  
 ルフェニルジクロロシラン、5-(ビシクロヘプテニル)メチルジクロロシラン、  
 5-(ビシクロヘプテニル)トリクロロシラン、(2-(3-シクロヘキセニル)  
 エチル)ジメチルクロロシラン、(2-(3-シクロヘキセニル)エチル)メチル  
 20 ジクロロシラン、(2-(3-シクロヘキセニル)エチル)トリクロロシラン等の  
 アルケニルシラン類が挙げられる。

又、上記化合物のハライドをアルコキシ基、アミノ基、アミド基に変えたシラ  
 ン化合物、反応性シリコーンと呼ばれる一群のビニルシリコーン (ビニル末端シ  
 リコンオイル) も挙げることができる。

25 更に、本発明のアルケニルシランとして、一般式 (1d')

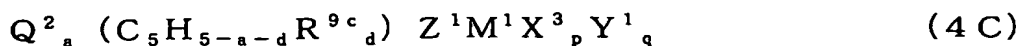
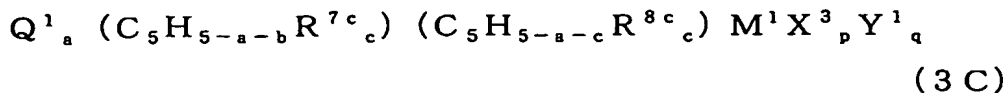


(式中、 $R$  は炭素数 1 ～ 5 のアルキル基であり、 $k$  は 1 以上の整数、 $m$  は 1 ～ 3  
 の整数である。)

で表わされるヒドリドを含むシラン化合物、例えば、アリルジメチルシランを挙  
 30 げることができる。

一方、(Y)成分として用いられる周期律表第4～6又は8～10族遷移金属錯体の中で、周期律表4～6族遷移金属錯体としては、活性の面より下記の一般式(3C)～(5C)で表されるものを好ましいものとして挙げることができ、又周期律表8～10族の遷移金属錯体としては、下記の一般式(6C)で表される

5 ものを好ましいものとして挙げるができる。



これらの遷移金属錯体については、前述の第4の発明における(B)成分で説明したとおりである。

当該第5の発明においては、上記(Y)成分の遷移金属錯体は、一種用いてもよく二種以上を組み合わせ用いてもよい。

15 特に、好ましい錯体は、前記一般式(3C)及び(4C)で表わされる遷移金属錯体であり、インデニル、シクロペンタジエニル、フルオレニル構造を有する配位子を持つ錯体が好ましい。

当該第5の発明のビニル化合物重合用触媒の製造法においては、前記各触媒成分を以下の順序で接触させる。層状化合物のアルケニルシランによる処理以降の  
20 操作は、不活性ガス雰囲気中で行うのがよい。

まず、層状化合物を、コロイド水分散液とするに充分な量の水、好ましくは、層状化合物の重量の40倍以上の量の水に加えて、コロイド水分散液を調製する。

次に、このようにして調製したコロイド水分散液に、アルケニルシランを添加し、加熱攪拌することにより、層状化合物のアルケニルシランによる処理を行う。

25 この処理を行う際の温度は、 $-30 \sim 100^\circ\text{C}$ において行うことができるが、触媒調製時間を短縮するためには $100^\circ\text{C}$ 近傍の温度で処理するのが好ましい。

そして、この処理時間は、使用する層状化合物の種類や処理温度により一律ではないが、30分間～10時間とすればよい。

又、ここで用いるアルケニルシランの使用割合は、層状化合物の重量1kgあたり、珪素原子のモル数において、通常 $0.001 \sim 1000$ 、好ましくは0.  
30



0.1～1.00である。

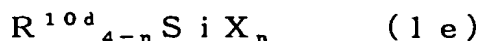
このアルケニルシランのモル数が0.001未満であると、ビニル化合物の重合体の非ニュートン性が向上しなかったり、引張り特性等の機械的特性が低下し、1.000を超えると重合活性が低下することがあるからである。

- 5 このようにして、コロイド水分散液をアルケニルシランによって処理すると、コロイド水分散液はスラリー懸濁液に変化する。このスラリーには、再度、水を加えて洗浄し、フィルターで濾過し、乾燥することにより固体として得ることができる。

- 更に、アルケニルシランを単独に層状化合物と接触させても良いが、有機シラン化合物と併用し、層状化合物と接触させることが好ましい。

有機シラン化合物を併用して用いる場合は、アルケニルシランと等モル以上使用するのが良い。層状化合物との接触については、アルケニルシランと有機シランを同時処理しても良いし、逐次処理しても良い。この処理は、水中で行なうのが好ましいが、それぞれ気相処理することもできる。

- 15 この際用いる有機シラン化合物としては、一般式 (1 e)



(式中、 $R^{10d}$ は炭素・炭素二重結合を有しない炭化水素基であり、Xはハロゲン原子又は珪素と直接結合する元素が、窒素若しくは酸素である基を示し、nは1～3の整数である。)

- 20 で表される有機シラン化合物が挙げられる。

- 有機シラン化合物の具体的な化合物としては、例えば、トリメチルシリルクロリド、トリエチルシリルクロリド、トリイソプロピルシリルクロリド、t-ブチルジメチルシリルクロリド、t-ブチルジフェニルシリルクロリド、フェネチルジメチルシリルクロリド等のトリアルキルシリルクロリド類、ジメチルシリルジクロリド、ジエチルシリルジクロリド、ジイソプロピルシリルジクロリド、ジ-n-ヘキシルシリルジクロリド、ジシクロヘキシルシリルジクロリド、ドコシルメチルシリルジクロリド、ビス(フェネチル)シリルジクロリド、メチルフェネチルシリルジクロリド、ジフェニルシリルジクロリド、ジメシチルシリルジクロリド、ジトリルシリルジクロリド等のジアルキルシリルジクロリド類、メチルシリルトリクロリド、エチルシリルトリクロリド、イソプロピルシリルトリクロリ
- 25
- 30

ド、*t*-ブチルシリルトリクロリド、フェニルシリルトリクロリド、フェネチルシリルトリクロリド等のアルキルシリルトリクロリド類、又は、上記化合物におけるクロリドの部分进行他のハロゲン元素で置換えたシリルハライド類等が挙げられる。

- 5     そして、ジメチルクロロシラン、(N, N-ジメチルアミノ)ジメチルシラン、ジイソブチルクロロシラン等のヒドロシドを有するシラン類や、トリメチルシリルヒドロキシド、トリエチルシリルヒドロキシド、トリエチルシリルヒドロキシド、*t*-ブチルジメチルシリルヒドロキシド、フェネチルジメチルシリルヒドロキシド、ジシクロヘキシルシリルジヒドロキシド、ジフェニルシリルジヒドロキシド等のアルキルシリルヒドロキシド類や、パーアルキルポリシロキシポリオール
- 10     の慣用名で称せられるポリシラノール類等が挙げられる。

又、上記有機シラン化合物としては、更に、一般式 (1 e')



- (式中、 $R^{10d}$ は炭素・炭素二重結合を有しない炭化水素基であり、Xはハロゲン原子又は珪素と直接結合する元素が窒素若しくは酸素である基を示し、sは1
- 15     ~10、tは1~3の整数である。)
- で表されるビスシリル体や、多核のポリシロキサン、ポリシラザン等が挙げられる。

- ビスシリル体としては、ビス(メチルジクロロシリル)メタン、1, 2-ビス
- 20     (メチルジクロロシリル)エタン、ビス(メチルジクロロシリル)オクタン、ビス(トリエトキシシリル)エタン等のビスシリル類が挙げられる。

- 多核のポリシロキサンとしては、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラエチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1, 3, 5, 7-テトラフェニルシクロテトラシロキサン等の環状のポリシロキサン類や1, 1, 5, 5-テトラフェニル-1, 3, 3, 5-テトラメチルトリシロキサン等の直鎖状のポリシロキサン類が挙げられる。
- 25

- ポリシラザンとしては、ビス(トリメチルシリル)アミド、ビス(トリエチルシリル)アミド、ビス(トリエチルシリル)アミド、ビス(ジメチルエチルシリル)アミド、ビス(ジエチルメチルシリル)アミド、ビス(ジメチルフェニルシリル)アミド、ビス(ジメチルトリルシリル)アミド、ビス(ジメチルメ
- 30

ンチルシリル) アミド等のジシラザン類等が挙げられる。

アルケニルシランと併用して使用される有機シラン化合物は、置換基  $R^{10d}$  は窒素原子や硫黄原子を有しないことが好ましく、炭化水素基が更に好ましい。

- 当該第5の発明においては、層状化合物をアルケニルシランで処理して得られたアルケニルシラン処理体に、有機アルミニウム化合物を接触させるのが好ましい。この場合、上記アルケニルシラン処理体 1 kg あたり、有機アルミニウム化合物のアルミニウム原子のモル数において、通常 0.1 ~ 1000、好ましくは 1 ~ 100 とすればよい。この添加割合が 0.1 未満であると重合活性の向上効果が充分でなく、又これを 1000 を超える量比としてもそれに見合う活性向上が得られにくいからである。又、この接触処理に際しては、これら両成分を有機溶媒、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トルエンキシレン等に懸濁、又は溶解させて混合する方法によるのが好適である。

- この際用いる有機アルミニウム化合物としては、前記一般式 (7C) で示される化合物、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムセスキクロリド等が挙げられる。

- これらの有機アルミニウム化合物は一種用いてもよく、二種以上を組合せて用いてもよい。

- 又、他の有機アルミニウム化合物としては、アルミニウムオキシ化合物が挙げられる。アルミニウムオキシ化合物としては、前記一般式 (8C) で示される鎖状アルミノキサン、又は前記一般式 (9C) で示される環状アルミノキサンを挙げることができる。

前記アルミノキサンの具体例としては、エチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサン等が挙げられる。

- この有機アルミニウム化合物としては、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム又は前記一般式 (2) で示されるアルミニウムオキシ化合物が好ましい。

トリメチルアルミニウムやメチルアルモキサンを用いると、重合体が塊状となり、重合後のハンドリング操作が困難となる場合がある。

次に、このようにして得られた (X) 成分のアルケニルシラン処理体に、(Y) 成分の遷移金属錯体を接触させる際には、アルケニルシラン処理体 1 k g あたり、  
5 遷移金属錯体中の金属原子のモル数において、0.0001~0.5、好ましくは0.001~0.2とするのが望ましい。この遷移金属錯体の添加割合が、0.0001未満であると重合活性の向上効果が充分でなく、又これが0.5を超えると、遷移金属あたりの重合活性が低下するようになるからである。

(Z) 成分のビニル化合物としては、オレフィン類、スチレン類、アクリル酸  
10 誘導体、脂肪酸ビニル類等が挙げられる。

前記ビニル化合物の中で、オレフィン類及びスチレン類としては、前述の第4の発明において、オレフィン類及びスチレン類として例示したものと同一ものを挙げることができる。

又、アクリル酸誘導体としては、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタ  
15 クリル酸メチル、メタクリル酸エチル等が挙げられる。

脂肪酸ビニル類としては、酢酸ビニル、酢酸イソプロペニル、アクリル酸ビニル等が挙げられる。

当該第5の発明においては、上記ビニル化合物は一種用いてもよいし、二種以上を組み合わせてもよい。二種以上のビニル化合物の共重合を行う場合、上記オ  
20 レフィン類を任意に組み合わせることができる。

又、本発明においては、上記オレフィン類と他の単量体とを共重合させてもよく、この際用いられる他の単量体としては、例えばブタジエン、イソプレン、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン等の鎖状ジオレフィン類、ノルボルネン、1,4,5,8-ジメタノー1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタ  
25 ヒドロナフタレン、2-ノルボルネン等の多環状オレフィン類、ノルボルナジエン、5-エチリデンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン等の環状ジオレフィン類、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル等の不飽和エステル類等を挙げるすることができる。

ビニル化合物としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、  
30 1-オクテン、スチレンのいずれかであることが好ましく、中でもエチレン及び

プロピレンが特に好適である。

重合反応は、ブタン、ペンタン、ヘキサン、トルエン、シクロヘキサン等の炭化水素や、液化 $\alpha$ -オレフィン等の溶媒存在下、あるいは無溶媒の条件下に行われる。温度は、室温 $\sim 200^{\circ}\text{C}$ であり、圧力は特に制限されないが、好ましくは、

- 5 常圧 $\sim 200\text{MPa}\cdot\text{G}$ の範囲である。又、重合系内に分子量調節剤として水素を存在させてもよい。

オレフィン系重合体を得る場合、層状化合物が $0.001\sim 20$ 重量%含有する割合で、重合条件を選定するのが良い。層状化合物の含量がこれより多くなると付加重合体組成物の物性が低下する上に、層状化合物の分散性が悪化する。

- 10 例えば、重合粉末をプレス成形し厚み $1\text{mm}$ のフィルムとした場合、フィルム中に目視で層状化合物の塊が観察されるようになる。

重合温度を $200^{\circ}\text{C}$ より高くすると、シラン処理層状化合物の分散性が悪くなるので好ましくない。従って、重合は、室温 $\sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲で行なうのが好ましい。層状化合物に対する遷移金属錯体の使用量は多い方が分散性が良くなるが、

- 15 実用的には、遷移金属錯体量は層状化合物の単位重量 $\text{g}$ 当たり $0.01\sim 100\mu\text{mol}$ 程度である。

当該第5の発明のビニル化合物重合体及びビニル化合物重合体と熱可塑性樹脂よりなる複合樹脂中には、アルケニルシラン処理体が均一に分散している。

このシラン処理層状化合物の粒子は、特に好ましくは粒径 $1\mu\text{m}$ 以下である。

- 20 当該第5の発明で用いる熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン系樹脂、スチレン系樹脂及びアクリル酸系樹脂等が挙げられる。

ポリオレフィン系樹脂としては、各種ポリエチレン、各種ポリプロピレン、ポリブタジエン、ポリイソブチレン、ポリイソプレン、エチレン/アクリル酸共重合体、エチレン/メタアクリル酸共重合体、エチレン/エチルアクリレート共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体、エチレン/ビニルアルコール共重合体及びエチレン/酢酸ビニル/ビニルアルコール三元共重合体等が挙げられる。

- 25 スチレン系樹脂としては、各種ポリスチレン、スチレン/アクリロニトリル共重合体及びアクリロニトリル/ブタジエン/スチレン三元共重合体等が挙げられる。

- 30 アクリル酸系樹脂としては、ポリメチルアクリレート及びポリエチルアクリレ

ート等が挙げられる。

当該第5の発明のビニル化合物重合体と熱可塑性樹脂よりなる複合樹脂には、下記の添加剤成分を必要により含有することができる。

例えば、酸化防止剤、難燃剤、紫外線吸収剤、着色剤、フィラーやガラス等の補強剤、可塑剤、帯電防止剤及び滑剤等が挙げられる。

これらの成分の配合量は、当該第5の発明の複合樹脂の特性が維持される範囲であれば特に制限はない。

次に、当該第5の発明の複合樹脂の製造方法について説明する。

この複合樹脂は、ビニル化合物重合体と熱可塑性樹脂を配合し、更に必要に応じて用いられる、上記添加成分を所定の割合で配合し、混練することにより得られる。

このときの配合及び混練は、通常用いられている機器、例えば、リボンブレンダー、ドラムタンブラー等で予備混合して、バンバリーミキサー、単軸スクリーパー押出機、二軸スクリーパー押出機、多軸スクリーパー押出機及びコニーダ等を用いる方法で行うことができる。

混練の際の加熱温度は、通常150～300℃の範囲で適宜選択される。

この熔融混練成形としては、押出成形機、特にベント式の押出成形機の使用が好ましい。

当該第5の発明においては、又、アルケニルシランとプロピレンとの共重合体と層状化合物を含む複合樹脂組成物であって、層状化合物が粒径1μm以下の粒子として共重合体中に分散している複合樹脂組成物をも提供する。

次に、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

〔実施例1〕（モンモリロナイト（ベンゲル）を用いた複合樹脂の製造）

①シラン処理粘土スラリーA-1の調製

内容積10リットルの三つ口フラスコに蒸留水5リットルを入れ、スターラーで攪拌しながらNa-モンモリロナイト（豊順洋行社製、ベンゲル）20gを徐々に添加した。添加後、室温で1時間攪拌し、粘土コロイド水分散液を調製した。次に、ジエチルジクロロシラン $[(C_2H_5)_2SiCl_2]$ 8ミリリットルを粘土コロイド水分散液に徐々に滴下した。滴下後、室温で1時間攪拌を続け、次いで

100℃に昇温し、同温度で4時間水分散液を攪拌した。この間にコロイド分散液は粘土スラリー液に変化した。このスラリー液を加圧器（空気圧0.5MPa、膜孔径3μmのメンブレンフィルター使用）で熱時ろ過した。ろ過に要した時間は10分であった。

- 5 得られたろ過物を室温において乾燥させ、乾燥したろ過物10gをトルエン250ミリリットルに懸濁させ、更に、トリイソブチルアルミニウムのトルエン水溶液（0.5モル/リットル）250ミリリットルを添加し、100℃で1時間攪拌し、スラリーを得た。得られたスラリーは、トルエンで洗浄した後、トルエンを加えて液全量を250ミリリットルに調整し、シラン処理粘土スラリーA-1
- 10 とした。

## ②複合樹脂A-1の製造

- 内容積1.6リットルのオートクレーブにヘプタン400ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム2.0ミリモル、前記①で調製したシラン処理粘土スラリーA-1を25ミリリットル（シラン処理粘土1.0g含有）を順次投入し、35℃
- 15 に昇温した。同温度で5分間保持した後、ヘプタンに懸濁させたジメチルシリレンビス（2-メチル-4-フェニルインデニル）ジルコニウムジクロライドの溶液（1マイクロモル/ミリリットル・ヘプタン）2ミリリットルを添加した。そしてプロピレンガスを連続的に供給しながら、内温が35～37℃の範囲に収まるように反応圧力を徐々に昇圧した。反応圧力が0.7MPa（ゲージ圧）に達した時点でプロピレンの送入速度を抑え、重合圧を0.7MPa（ゲージ圧）に保ちながら重合を継続させた。そして重合開始から36分経過した時点で、メタノールの添加により重合を停止した。このときの重合反応の詳細なプロファイルを図1に示す。図1において、白丸の曲線は、オートクレーブの内温の変化を表したものである。黒四角の曲線は、オートクレーブの内圧の変化をゲージ圧で表したものである。この内圧は、プロピレンの圧入により、設定圧である0.7MPa（ゲージ圧）まで昇圧されている。黒三角の曲線は、オートクレーブ内へのプロピレンの送入量の変化を表したものである。設定圧に達するまでは5リットル/分で送入され、その後、送入量は減少している。
- 20
- 25

- 次に、得られた重合体（ポリプロピレン系複合樹脂）をろ過分離し、減圧下9
- 30 0℃で12時間乾燥させた。その結果、29.5gの複合樹脂A-1が得られた。

複合樹脂A-1中のシラン処理粘土含量は3.4重量%であった。

オートクレーブから取出した直後の複合樹脂A-1（ヘプタン-メタノール混合液の湿潤状態）を目視で観察したところ、白い重合粉末の中に、シラン処理粘土（茶色）の斑点は検出されなかった。即ち、重合が粘土の各粒子で均一に進行し、目的とする複合樹脂が得られたことが判明した。

5 [実施例2]（モンモリロナイト（ベンゲル）を用いた複合樹脂の製造）

①複合樹脂A-2の製造

内容積1.6リットルのオートクレーブにヘプタン400ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム1.0ミリモル、実施例1の①で調製したシラン処理粘土スラリーA-1を25ミリリットル（シラン処理粘土1.0g含有）を順次投入し、50℃に昇温した。同温度で5分間保持した後、ヘプタンに懸濁させたジメチルシリレンビス（2-メチル-4,5-ベンゾインデニル）ジルコニウムジクロライドの溶液（1マイクロモル/ミリリットル・ヘプタン）2ミリリットルを添加した。そしてプロピレンガスを連続的に供給しながら、内温が50～51℃の範囲に収まるように反応圧力を徐々に昇圧した。反応圧力が0.65MPa（ゲージ圧）に達した時点で、即ち重合開始20分後に、プロピレンの導入を止め、メタノールの添加により重合を停止した。次に、重合体（ポリプロピレン系複合樹脂）をろ過分離し、減圧下90℃で12時間乾燥させた。その結果、23.8gの複合樹脂A-2が得られた。複合樹脂A-2中のシラン処理粘土含量は4.2重量%であった。

オートクレーブから取出した直後の複合樹脂A-2（ヘプタン-メタノール混合液の湿潤状態）を目視で観察したところ、白い重合粉末の中に、シラン処理粘土（茶色）の斑点は検出されなかった。即ち、重合が粘土の各粒子で均一に進行し、目的とする複合樹脂が得られたことが判明した。

25 [実施例3]（モンモリロナイト（クニピアF）を用いた複合樹脂の製造）

①シラン処理粘土スラリーA-3の調製

実施例1の①シラン処理粘土スラリーA-1の調製において、Na-モンモリロナイトを豊順洋行社製のベンゲルからクニミネ工業社製のクニピアFに代えた以外は、実施例1と同様にして、粘土のシラン処理及びトリイソブチルアルミニウム処理を行なった。そして、トルエンでスラリー濃度を調整したシラン処理粘



土スラリーA-3 (シラン処理粘土1.0 g/トルエン25ミリリットル)を得た。  
尚、豊順洋行社製のベンゲルとクニミネ工業社製のクニピアFとは、前者の方が  
粒子径が小さい点、及び後者の方がモンモリロナイト含有率が高い点で相違する。

## ②複合樹脂A-3の製造

- 5 内容積1.6リットルのオートクレーブにヘプタン400ミリリットル、トリイ  
ソブチルアルミニウム1.0ミリモル、前記①で調製したシラン処理粘土スラリー  
A-3を25ミリリットル (シラン処理粘土1.0 g含有) を順次投入し、70℃  
に昇温した。同温度で5分間保持した後、ヘプタンに懸濁させたジメチルシリレ  
ンビス (2-メチルー4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロライドの  
10 溶液 (1マイクロモル/ミリリットル・ヘプタン) 2ミリリットルを添加した。  
そしてプロピレンガスを連続的に供給しながら、内温が70~75℃の範囲に収  
まるように反応圧力を徐々に昇圧した。反応圧力が0.7MPa (ゲージ圧) に達  
した時点で、即ち重合開始12分後に、プロピレンの導入を止め、メタノールの  
添加により重合を停止した。次に、重合体 (ポリプロピレン系複合樹脂) をろ過  
15 分離し、減圧下90℃で12時間乾燥させた。その結果、20.8 gの複合樹脂A  
-3が得られた。複合樹脂A-3中のシラン処理粘土含量は4.8重量%であった。

- オートクレーブから取出した直後の複合樹脂A-3 (ヘプタン-メタノール混  
合液の湿潤状態) を目視で観察したところ、白い重合粉末の中に、シラン処理粘  
土 (茶色) の斑点は検出されなかった。即ち、重合が粘土の各粒子で均一に進行  
20 し、目的とする複合樹脂が得られたことが判明した。

## [実施例4] (弗素四珪素雲母用いた複合樹脂の製造)

### ①シラン処理粘土スラリーA-4の調製

- 実施例1の①シラン処理粘土スラリーA-1の調製において、Na-モンモリ  
ロナイトをNa-弗素四珪素雲母 (コープケミカル社製) に代えた以外は、実施  
25 例1と同様にして、粘土のシラン処理及びトリイソブチルアルミニウム処理を行  
なった。そして、トルエンでスラリー濃度を調整したシラン処理粘土スラリーA  
-4 (シラン処理粘土1.0 g/トルエン10ミリリットル) を得た。

### ②複合樹脂A-4の製造

- 内容積1.6リットルのオートクレーブにトルエン400ミリリットル、トリイ  
30 ソブチルアルミニウム0.5ミリモル、前記①で調製したシラン処理粘土スラリー

A-4を25ミリリットル（シラン処理粘土1.0g含有）を順次投入し、70℃に昇温した。同温度で5分間保持した後、ヘプタンに懸濁させたジメチルシリレンビス（2-メチルー4,5-ベンゾインデニル）ジルコニウムジクロライドの溶液（1マイクロモル/ミリリットル・ヘプタン）0.6ミリリットルを添加した。

- 5   そしてプロピレンガスを連続的に供給しながら、内温が70～71℃の範囲に収まるように反応圧力を徐々に昇圧した。反応圧力が0.7MPa（ゲージ圧）に達した時点で昇圧を止めた。そして、18分後にプロピレンの導入を止め、メタノールの添加により重合を停止した。次に、重合体（ポリプロピレン系複合樹脂）をろ過分離し、減圧下90℃で12時間乾燥させた。その結果、26.3gの複合樹脂A-4が得られた。複合樹脂A-4中のシラン処理粘土含量は3.8重量%であった。
- 10

- オートクレーブから取出した直後の複合樹脂A-4（トルエン-メタノール混合液の湿潤状態）を目視で観察したところ、白い重合粉末の中に、シラン処理粘土（黄色）の斑点は検出されなかった。即ち、重合が粘土の各粒子で均一に進行し、目的とする複合樹脂が得られたことが判明した。
- 15

〔実施例5〕（モンモリロナイト（ベンゲル）を用いた複合樹脂の物性評価）

- 実施例1で製造した複合樹脂A-1を用いて、成形温度230℃にて成形し、プレスシート（横2cm、縦7cm及び厚み0.3mm）を作製した。次に作製したシートから横4mm、縦7cmのシートを切り出し、固体粘弾性の測定を行なった。測定装置としては、岩本製作所（株）製の全自動測定型 固体粘弾性測定装置 粘弾性スペクトロメータ type VES-F-III を使用した。サンプルサイズは40mm×4mm×1mmとした。測定条件は、歪変位範囲0.02mm、チャック間隔20mm、初期荷重9.8N、周波数10Hz、開始温度0℃、終了温度160℃である。測定データを図2に示す。以下の実施例及び比較例との優劣を明確にするため数値を示すと、50℃での貯蔵弾性率は652MPaであった。
- 20
- 25

〔実施例6〕（モンモリロナイト（ベンゲル）を用いた複合樹脂の物性評価）

- 実施例1で製造した複合樹脂A-15gに対し、フェノール誘導体（イルガノックス1010、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製）7000ppm（35mg）を配合した樹脂組成物を成形温度230℃にて成形し、プレスシート（横
- 30

2 cm、縦 7 cm 及び厚み 0.3 mm) を作製した。そして実施例 5 と同様の評価条件でプレスシートの固体粘弾性を測定した。その結果、50℃での貯蔵弾性率は 816 MPa であった。

[実施例 7] (モンモリロナイト (クニピア F) を用いた複合樹脂の物性評価)

- 5 実施例 6 において、フェノール誘導体 (イルガノックス 1010, チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製) の配合量を 35 mg から 105 mg に代えた以外は、実施例 6 と同様にしてプレスシート (横 2 cm、縦 7 cm 及び厚み 0.3 mm) を作製した。そして、実施例 5 と同様の評価条件でプレスシートの固体粘弾性を測定した。その結果、50℃での貯蔵弾性率は 939 MPa であった。

- 10 [実施例 8] (モンモリロナイト (クニピア F) を用いた複合樹脂の物性評価)

実施例 3 で製造した複合樹脂 A-3 を用いて、成形温度 230℃にて成形し、プレスシート (横 2 cm、縦 7 cm 及び厚み 0.3 mm) を作製した。そして、実施例 5 と同様の評価条件でプレスシートの固体粘弾性を測定した。その結果、50℃での貯蔵弾性率は 765 MPa であった。測定データを図 2 に併記した。

- 15 [比較例 1] (モンモリロナイト (クニピア F) を用いた複合樹脂の物性評価)

①複合樹脂 B-1 の製造

- 20 実施例 3 において、重合溶媒をヘプタンからトルエンに変え、シラン処理粘土スラリー A-3 を 25 ミリリットル (シラン処理粘土 1.0 g 含有) から 2.5 ミリリットル (シラン処理粘土 0.1 g 含有) に変えた。そして、プロピレンガスを反応圧力が 0.7 MPa (ゲージ圧) に達した時点で昇圧を止め、同圧力下、プロピレンを連続的に導入しながら 1 時間重合反応を行なった。その結果、得られた重合体 (複合樹脂 B-1) の収量は 102.2 g であった。従って、樹脂中のシラン処理粘土含量は 0.1 重量%と算出される。

②粘弾性評価

- 25 実施例 8 と同様の条件で、複合樹脂 B-1 のプレスシートを作製し、固体粘弾性を測定した。その結果、50℃での貯蔵弾性率は 554 MPa であった。

[実施例 9] (弗素四珪素雲母用いた複合樹脂の物性評価)

- 30 実施例 4 で製造した複合樹脂 A-4 を用いて、実施例 5 と同様の条件でプレスシートを作製し、固体粘弾性測定を行なった。測定データを図 2 に併記した。50℃での貯蔵弾性率は 798 MPa であった。

## [実施例 10] (弗素四珪素雲母用いた複合樹脂の物性評価)

実施例 4 で製造した複合樹脂 A-45 g に対し、フェノール誘導体 (イルガノックス 1010, チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製) 7000 ppm (35 mg) を配合し、樹脂組成物を成形温度 230℃ にてプレスシート (横 2 cm、縦 7 cm 及び厚み 0.3 mm) を作製した。そして実施例 5 と同様の評価条件でプレスシートの固体粘弾性を測定した。その結果、50℃ での貯蔵弾性率は 972 MPa であった。

## [製造例 1] (弗素四珪素雲母を用いた樹脂組成物 I の製造)

## ① シラン処理粘土スラリーの調製

- 10 内容積 5 リットルの三つ口フラスコに蒸留水 4 リットルを入れ、スターラーで攪拌しながら Na-弗素四珪素雲母 (コープケミカル社製) 20 g を徐々に添加した。添加後、室温で 1 時間攪拌し、粘土コロイド水分散液を調製した。次に、ジエチルジクロロシラン  $[(C_2H_5)_2SiCl_2]$  8 ミリリットルを粘土コロイド水分散液に徐々に滴下した。滴下後、室温で 1 時間攪拌を続け、次いで 100℃
- 15 に昇温し、同温度で 4 時間水溶液を攪拌した。この間にコロイド分散液は粘土スラリー液に変化した。このスラリー液を加圧器 (空気圧 0.5 MPa、膜孔径 3  $\mu$ m のメンブレンフィルター使用) で熱時ろ過した。ろ過に要した時間は 7 分であった。

- 得られたろ過物を室温において乾燥させ、乾燥したろ過物 10 g をトルエン 250 ミリリットルに懸濁させ、更に、トリイソブチルアルミニウムのトルエン水溶液 (0.5 モル/リットル) 250 ミリリットルを添加し、100℃ で 1 時間攪拌し、スラリーを得た。得られたスラリーは、トルエンで洗浄した後、トルエンを加えて液全量を 100 ミリリットルに調整し、シラン処理粘土スラリーとした。

## ② 樹脂組成物 I の製造

- 25 内容積 1.6 リットルのオートクレーブにトルエン 400 ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム 0.5 ミリモル、前記①で調製したシラン処理粘土スラリーを 10 ミリリットル (シラン処理粘土 1.0 g 含有) を順次投入し、70℃ に昇温した。同温度で 5 分間保持した後、ヘプタンに懸濁させたジメチルシリレンビス (2-メチル-4,5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロライドの溶液 (1
- 30 マイクロモル/ミリリットル・ヘプタン) 0.6 ミリリットルを添加した。そして

プロピレンガスを連続的に供給しながら、内温が70～71℃の範囲に収まるように反応圧力を徐々に昇圧した。反応圧力が0.7MPa（ゲージ圧）に達した時点で昇圧を止めた。そして、18分後にプロピレンガスの導入を止め、メタノールを添加することにより重合を停止した。次に、得られた重合体（樹脂組成物）をろ過分離し、減圧下90℃で12時間乾燥させた。その結果、26.3gの樹脂組成物Iが得られた。樹脂組成物I中のシラン処理粘土含量は3.8重量%であった。

オートクレーブから取出した直後の樹脂組成物I（トルエン-メタノール混合液の湿潤状態）を目視で観察したところ、白い重合粉末の中に、シラン処理粘土（黄色）の斑点は検出されなかった。即ち、重合が粘土の各粒子で均一に進行し、複合樹脂が得られたことが判明した。

〔製造例2〕（弗素四珪素雲母を用いた樹脂組成物IIの製造）

製造例1の②と全く同様にして、プロピレンガスを導入しながら、内温が70～71℃の範囲に収まるように反応圧力を徐々に昇圧した。そして、反応圧力が0.7MPa（ゲージ圧）に達した時点でプロピレンの送入を止め、直ちにメタノールを添加することにより重合を停止した。次に、得られた重合体（樹脂組成物）をろ過分離し、減圧下90℃で12時間乾燥させた。その結果、20.1gの樹脂組成物IIが得られた。樹脂組成物II中のシラン処理粘土含量は5.0重量%であった。

オートクレーブから取出した直後の樹脂組成物II（トルエン-メタノール混合液の湿潤状態）を目視で観察したところ、白い重合粉末の中に、シラン処理粘土（黄色）の斑点は検出されなかった。即ち、重合が粘土の各粒子で均一に進行し、複合樹脂が得られたことが判明した。

〔実施例11〕（脂肪酸カルシウム塩配合の樹脂複合体）

製造例1で得られた樹脂組成物I 100重量部と、ジステアリン酸カルシウム $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}]_2\text{Ca}$  1重量部とを混合し、これを成形温度230℃にて成形し、プレスシート（横2cm、縦7cm及び厚み0.3mm）を作製した。次に作製したシートから実施例5と同様の評価条件でプレスシートの横4mm、縦7cmのシートを切り出し、実施例5と同様の評価条件でプレスシートの固体粘弾性の測定を行なった。20℃、50℃及び140℃での貯蔵弾性率は、それ

それ1550MPa、860MPa及び185MPaであった。

〔実施例12〕(脂肪酸アルミニウム塩配合の樹脂複合体)

実施例11において、ジステアリン酸カルシウムの代わりにジステアリン酸アルミニウム $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}]_2\text{AlOH}$ を用いた以外は、実施例11と同様にしてプレスシートを作製し、同様にして固体粘弾性の測定を行なった。20℃、50℃及び140℃での貯蔵弾性率は、それぞれ1590MPa、882MPa及び192MPaであった。

〔実施例13〕(脂肪酸アルミニウム塩配合の樹脂複合体)

実施例12において、ジステアリン酸アルミニウムの添加量を1重量部から2重量部に変えた以外は、実施例12と同様にしてプレスシートを作製し、同様にして固体粘弾性の測定を行なった。測定データを図3に示す。20℃、50℃及び140℃での貯蔵弾性率は、それぞれ1800MPa、1070MPa及び213MPaであった。

〔比較例2〕(金属塩化合物無添加の樹脂複合体)

実施例12において、ジステアリン酸アルミニウム $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}]_2\text{AlOH}$ を配合しない以外は、実施例12と同様にしてプレスシートを作製し、同様にして固体粘弾性の測定を行なった。測定データを図3に併記する。20℃、50℃及び140℃での貯蔵弾性率は、それぞれ1270MPa、798MPa及び176MPaであった。

20 〔実施例14〕(芳香族カルボン酸アルミニウム塩配合の樹脂複合体)

製造例2で得られた樹脂組成物IIを100重量部と、p-tertブチル安息香酸アルミニウム $[\text{C}_4\text{H}_9\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}]_2\text{AlOH}$ 1重量部とを、210℃、50回転/分、5分間の条件でプラストミルで混練した。得られた混練物を用い、実施例11と同様にしてプレスシートを作製し、同様にして固体粘弾性の測定を行なった。20℃、50℃及び140℃での貯蔵弾性率は、それぞれ2150MPa、1400MPa及び328MPaであった。

〔比較例3〕(金属塩化合物無添加の樹脂複合体)

実施例14において、p-tertブチル安息香酸アルミニウム $[\text{C}_4\text{H}_9\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}]_2\text{AlOH}$ を配合しない以外は、実施例14と同様にしてプレスシートを作製し、同様にして固体粘弾性の測定を行なった。20℃、50℃及び140℃

での貯蔵弾性率は、それぞれ 2120 MPa、1270 MPa 及び 292 MPa であった。

### [製造例 3] 合成雲母含有ポリオレフィン系複合樹脂 I の製造

#### ① シラン処理層状化合物スラリー I の調製

- 5 内容積 5 リットルの三つ口フラスコに蒸留水 4 リットルを入れ、攪拌しながら、  
弗素四珪素雲母 [コープケミカル (社) 製、ME-100 (層間; Na イオン)]  
20 g を徐々に添加した。添加後、室温で 1 時間攪拌し、層状化合物コロイド水  
分散液を調製した。次に、ジエチルジクロロシラン  $[(C_2H_5)_2SiCl_2]$  8  
10 ミリリットルを層状化合物コロイド水分散液に徐々に滴下した。滴下後、室温で  
1 時間攪拌を続け、次いで 100℃ に昇温し、同温度で 4 時間水分散液を攪拌し  
た。この間にコロイド分散液はスラリー溶液に変化した。このスラリー溶液を加  
圧器 (空気圧 0.5 MPa、膜孔径 3  $\mu m$  のメンブレンフィルター使用) で熱時ろ  
過した。ろ過に要した時間は 7 分であった。

- 得られたろ過物を室温において乾燥させ、乾燥したろ過物 10 g をトルエン 2  
15 50 ミリリットルに懸濁させ、更に、トリイソブチルアルミニウムのトルエン水  
溶液 (0.5 モル/リットル) 250 ミリリットルを添加し、100℃ で 1 時間攪  
拌し、スラリーを得た。得られたスラリーは、トルエンで洗浄した後、トルエン  
を加えて液全量を 100 ミリリットルに調整し、シラン処理層状化合物スラリー  
I とした。

#### 20 ② 複合樹脂 I の製造

- 内容積 1.6 リットルのオートクレーブにトルエン 400 ミリリットル、トリイ  
ソブチルアルミニウム 0.5 ミリモル、上記①で調製したシラン処理層状化合物ス  
ラリー I を 10 ミリリットル (シラン処理層状化合物 1.0 g 含有) を順次投入し、  
70℃ に昇温した。同温度で 5 分間保持した後、ヘプタンに懸濁させたジメチル  
25 シリレンビス (2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロラ  
イドの溶液 (1 マイクロモル/ミリリットル・ヘプタン) 0.6 ミリリットルを添  
加した。そしてプロピレンガスを連続的に供給しながら、内温が 70~71℃ の  
範囲に収まるように反応圧力を徐々に昇圧した。反応圧力が 0.7 MPa (ゲージ  
30 圧) に達した時点でプロピレンガスの供給を止め、直ちにメタノールを添加する  
ことにより重合を停止した。次に、得られた重合体 (複合樹脂) をろ過分離し、

減圧下90℃で12時間乾燥させた。その結果、20.1gの複合樹脂Iが得られた。複合樹脂I中のシラン処理層状化合物含量は5.0重量%であった。

オートクレーブから取出した直後の複合樹脂I（トルエン-メタノール混合液の湿潤状態）を目視で観察したところ、白い重合粉末の中に、シラン処理層状化合物（黄色）の斑点は検出されなかった。即ち、重合が層状化合物の各粒子で均一に進行し、複合樹脂が得られたことが判明した。

#### [製造例4] 合成雲母含有ポリオレフィン系複合樹脂IIの製造

##### ①シラン処理層状化合物スラリーIIの調製

製造例3の①において、弗素四珪素雲母（層間；Naイオン）25g及びジエチルジクロロシラン10ミリリットルを用い反応を行った。次に、ろ過して得られたシラン処理層状化合物25gをトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液で同様に処理し、液量500ミリリットルのシラン処理層状化合物スラリーIIを調製した。

##### ②複合樹脂IIの製造

内容積5.0リットルのオートクレーブにトルエン2.3リットル、トリイソブチルアルミニウム2.0ミリモル、上記①で調製したシラン処理層状化合物スラリーII200ミリリットル（シラン処理層状化合物10.0g含有）を順次投入し、70℃に昇温した。同温度で5分間保持した後、ヘプタンに懸濁させたジメチルシリレンビス（2-メチル-4,5-ベンゾインデニル）ジルコニウムジクロライドの溶液（1マイクロモル/ミリリットル・ヘプタン）6.0ミリリットルを添加した。そしてプロピレンガスを連続的に供給しながら、内温が70～71℃の範囲に収まるように反応圧力を徐々に昇圧した。反応圧力が0.7MPa（ゲージ圧）に達してから30分が経過した時点でプロピレンガスの供給を止め、直ちにメタノールを添加することにより重合を停止した。次に、得られた重合体（複合樹脂）をろ過分離し、減圧下90℃で12時間乾燥させた。その結果、24.4gの複合樹脂IIが得られた。複合樹脂II中のシラン処理層状化合物含量は4.1重量%であった。

オートクレーブから取出した直後の複合樹脂II（トルエン-メタノール混合液の湿潤状態）を目視で観察したところ、白い重合粉末の中に、シラン処理層状化合物（黄色）の斑点は検出されなかった。即ち、重合が層状化合物の各粒子で均



一に進行し、複合樹脂が得られたことが判明した。

[実施例 15]

製造例 3 の複合樹脂 I の粉末 20 g を秤量し、東洋精機製作所のラボプラスト  
ミル（ローラミキサー R 30 : チャンバー容量、約 30 ミリリットル）で加温下、  
5 せん断力を作用させた（混練条件：210℃、50 回転／分、5 分間）。このせん  
断処理物を成形温度 230℃で熱プレスし、横 1.5 cm、縦 4.0 cm 及び厚  
み 1.0 mm のシートを作製した。次に、作製したシートから横 4 mm、縦 4.  
0 cm のシートを切り出し、実施例 5 と同様の評価条件でプレスシートの固体粘  
弾性の測定を行なった。

10 20 及び 140℃における貯蔵弾性率の測定結果を表 1 に示す。

[実施例 16]

製造例 4 の複合樹脂 II の粉末を用いた他は、実施例 15 と全く同様にして固体  
粘弾性の測定を行なった。

20 及び 140℃における貯蔵弾性率の測定結果を表 1 に示す。

15 [実施例 17]

実施例 16 において、混練条件を 200℃、110 回転／分、5 分間とした他  
は、実施例 16 と全く同様にして固体粘弾性の測定を行なった。

20 及び 140℃における貯蔵弾性率の測定結果を表 1 に示す。

[実施例 18]

20 実施例 16 において、複合樹脂の粉末 20 g と金属塩化合物であるジ（p - t  
ーブチル安息香酸）アルミニウムヒドロキシド  $[(p - t - C_4H_9C_6H_4COO)_2AlOH]$  0.2 g を混練した他は、実施例 16 と全く同様にして固体粘弾性  
の測定を行なった。

20 及び 140℃における貯蔵弾性率の測定結果を表 1 に示す。

25 [比較例 4]（加温下、せん断力を作用させない系）

製造例 3 の複合樹脂 I の粉末を 7 cm 角の厚み 2 mm の金型に充填し、5 Mpa  
で成形した。この圧縮成形した成形体を成形温度 230℃で熱プレスし、横 1.  
5 cm、縦 4.0 cm 及び厚み 1.0 mm のシートを作製した。次に、作製した  
シートから横 4 mm、縦 4.0 cm のシートを切り出し、同様にして固体粘弾性  
30 の測定を行なった。20 及び 140℃における貯蔵弾性率の測定結果を表 1 に示

す。

〔比較例 5〕（層状化合物を用いず、せん断力を作用させた系）

- 内容積 1. 6 リットルのオートクレーブにトルエン 400 ミリリットルとメチルアルモキサンのトルエン溶液（A 1 換算で 1. 0 ミリモル）を順次投入し、70℃に昇温した。同温度で 5 分間保持した後、ヘプタンに懸濁させたジメチルシリレンビス（2-メチルー 4, 5-ベンゾインデニル）ジルコニウムジクロライドの溶液（1 マイクロモル／ミリリットル・ヘプタン）2. 0 ミリリットルを添加した。そしてプロピレンガスを連続的に供給しながら、内温が 70℃の範囲に収まるように反応圧力を徐々に昇圧した。反応圧力が 0.7 MPa（ゲージ圧）に達した時点で 70 分間重合を行った。

得られた重合体（複合樹脂）をろ過分離し、減圧下 90℃で 12 時間乾燥させた。その結果、49 g の複合樹脂 III が得られた。

次に、この複合樹脂 III の粉末を用いた他は、実施例 15 と全く同様にして固体粘弾性の測定を行った。

- 20 及び 140℃における貯蔵弾性率の測定結果を表 1 に示す。

表 1

	加熱時 せん断作用	混練 回転/分	弗素 四珪素雲母 (重量%)	貯蔵弾性率 Mpa	
				20℃	140℃
実施例 15	有り	50	5.0	2,170	297
実施例 16	有り	50	4.1	2,100	267
実施例 17	有り	110	4.1	2,220	293
実施例 18	有り	50	4.1	2,390	325
比較例 4	無し	0	5.0	1,310	176
比較例 5	有り	50	0.0	1,730	213

〔実施例 19〕

- 20 ①シラン処理層状化合物の調製

内容積 5 リットルの三つ口フラスコに蒸留水 4 リットルを入れ、攪拌しながら、層状化合物（コープケミカル社製、Na-弗素四珪素雲母、製品名ソマシフ ME-100、層電荷 0.6）25 g を徐々に添加した。添加後、層状化合物懸濁液を室温で 1 時間攪拌した。次に、この懸濁溶液にジエチルジクロロシラン  $[(C_2H_5)_2SiCl_2]$  5 ミリリットルを徐々に添加した。添加後、室温で 1 時間攪拌を続け、次いで 100℃ に昇温し、同温度で 3 時間、懸濁液を攪拌した。この間に懸濁液は沈降性の疎水スラリーに変化した。この疎水スラリーを加圧器（空気圧 0.5 MPa、膜孔径 3  $\mu m$  のメンブレンフィルター使用）で熟時ろ過した。ろ過に要した時間は 7 分であった。

- 10 得られたろ過物を室温で乾燥させ、このろ過物 25 g をトルエン 250 ミリリットルに懸濁させ、更に、トリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液（1.0 モル／リットル）160 ミリリットルを徐々に添加し、添加後 100℃ に昇温し、同温度で 1 時間攪拌した。得られたアルミニウム処理スラリーをトルエンで洗浄した後、液全量をトルエンで 500 ミリリットルに調整し、シラン処理層状化合物スラリーを得た。

②シラン処理層状化合物を用いたプロピレンと N-トリメチルシリルアリアルミンの共重合

- 内容積 1.6 リットルの三つ口フラスコに、乾燥トルエン 400 ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム 0.5 ミリモル、前記①で調製したシラン処理層状化合物スラリーを 20 ミリリットル（シラン処理層状化合物 1.0 g）及び N-トリメチルシリルアリアルミン  $[CH_2=CHCH_2NHSi(CH_3)_3]$  0.5 ミリリットルを順次投入し、70℃ に昇温した。次に、プロピレンガスを連続的に供給しながら昇圧し、内圧を 0.7 MPa（ゲージ圧）に保った。そして、内温を 70℃ とした状態で、ヘプタンに懸濁させたジメチルシリレンビス（2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル）ジルコニウムジクロライドの溶液（1 マイクロモル／ミリリットル・ヘプタン）2 ミリリットルを重合系に添加した。重合圧を 0.7 MPa、重合温度を 70℃ に保ちながらプロピレンの供給を続け、重合を行なった。重合開始から 2 時間経過したときに、重合系にメタノールを添加し、重合を停止した。次に、生成物をろ過分離し、減圧した 90℃ で 12 時間乾燥させた。その結果、乾燥重量で 146 g の共重合体を得られた。共重合体中のシラン処理層状

化合物の含量は0.68重量%であり、重合活性は802kg/gZrであった。

### ③官能基導入の確認試験

前記②で得られた共重合体23mgとトリクロロベンゼン10ミリリットルの溶液を温度150℃に昇温した状態で、不溶の層状化合物をフィルター（メッシュ5μm）でろ過した。ろ液は、メタノール300ミリリットル中に攪拌しながら添加し、溶解したポリマーを再沈させた。次に、メッシュ0.2μmのフィルターを用いて沈殿した共重合体をろ過し、90℃で4時間、真空乾燥させた。

次に、赤外線吸収スペクトル装置を用い、共重合体中に含まれる一級アミンの存在を特性吸収スペクトルにて確認した。図4に、一級アミンを含有したポリプロピレンの赤外スペクトルを示す。NH<sub>2</sub>の逆対称伸縮振動及び対称振動は、それぞれ3414cm<sup>-1</sup>及び3347cm<sup>-1</sup>に、NH<sub>2</sub>のはさみ振動は1642cm<sup>-1</sup>に出現していることから、アリルアミンとプロピレンの共重合が進行していることが分かった。尚、N-トリメチルシリル基は、共重合体をメタノールで処理する際にメタノールと反応し、フリーのアミンが遊離する。

### ④共重合体中のアリルアミン・ユニットの分布測定

前記②で得られた共重合体22mgをトリクロロベンゼン10ミリリットルに溶解した溶液を温度150℃に昇温した状態で、不溶の層状化合物をフィルター（メッシュ5μm）でろ過した。そして、ろ液をGPC-FTIR装置（ゲルパーミエーションクロマトグラフィーフーリエ変換赤外線装置）にかけた。GPC-FTIRとしては、GPC本体からトランスファーチューブとフローセルを使用してFTIR本体に結合したものをを用いた。上記共重合体中の分子量分布及び共重合体中のアリルアミン・ユニットの組成分布については、以下の方法に従って測定した。測定結果を図5に示す。図5において、Aは各分子量の樹脂中のアリルアミン・ユニットの含量を示し、Bは樹脂の分子量分布を示す。

図5から、共重合体中に含まれるアリルアミン・ユニットは、各分子量に又がって分布し、プロピレンとアリルアミンの共重合が進行していることが分かる。

### （イ）測定機器

GPC本体：GLサイエンス社製、高温GPCカラムオープン

FTIR：Nicolet OMNIC E. S. P及び

Nicolet SPEC-FTIR Ver. 2.10.2

## (ロ) 測定条件

溶媒：1, 2, 4-トリクロロベンゼン、測定温度：145℃、流速：1.0ミリリットル／min、試料濃度：0.3 (w/v)、試料注入量：1.000ミリリットル、GPCカラム：Shodex UT806MLT 2本

## 5 (ハ) FTIRの測定条件

検出器のタイプ：MCT検出器、IRスペクトルの分解能：4 cm<sup>-1</sup>、1データ (IRスペクトル) のスキャン回数：13スキャン、1データ (IRスペクトル) の取り込み時間：10.8秒毎に1データ取り込み

## 10 (ニ) 分子量分布曲線、Mw (重量平均分子量) 及びMn (数平均分子量) の測定

上記GPC-FTIRによりクロマトグラムを得、このクロマトグラムに対して、GPC-FTIR用データ解析ソフトウェア (Nicolet OMNISC SEC-FTIR Ver. 2.10.2) でデータ解析することにより、分子量分布曲線 [ $\log_{10} M \sim d(w)/d(\log_{10} M)$ ]、重量平均分子量Mw  
15 及び分子量分布Mw/Mnを求めた。尚、分子量の計算は、東ソー社製の標準ポリスチレンを用いて作成した標準校正曲線により行なった。又、分子量は全てQ値法に基づき、ポリプロピレン換算量として求めた。

## (ホ) アリルアミン組成曲線の測定

GPC-FTIR用データ解析ソフトウェアを用い、プロピレンと共重合した  
20 アリルアミン量 (共重合体中のメチル基とメチレン基の強度比により測定) の算出を行い、この算出値からアリルアミン・ユニットの組成曲線を作成した。

## [比較例6]

①メチルアルミノキサンを用いたプロピレンとN-トリメチルシリルアリルアミンの共重合

25 実施例19②において、シラン処理層状化合物 1.0 gを用いる代りに、MAO (東ソー・アクゾ社製、トルエン希釈メチルアルミノキサン：A1原子換算で2.0ミリモル／ミリリットル) 0.5ミリリットルを用い、その他は実施例19②と全く同様にして、プロピレンとN-トリメチルシリルアリルアミンの共重合を行なった。重合は緩慢に進行し、乾燥重量で30 gの重合体を得られた。

## 30 ②重合体中のアリルアミン・ユニットの分布測定

実施例 19④と同様に、重合体を溶解し、ろ過し、得られたろ液をメタノールに分散させ、重合体を再沈させた。次に、乾燥後の重合体をGPC-FTIR装置にかけ、重合体中のアミンの含量を調べたところ、各分子量においてアリルアミン・ユニット含量はゼロを示した。即ち、層状化合物の代りにMAOを用いた場合には、プロピレンとN-トリメチルシリルアミンの共重合は進行しなかった。

5 [実施例 20]

①プロピレンとアリルアルコールの共重合

実施例 19②において、N-トリメチルシリルアリルアミン 0.5 ミリリットルをアリルアルコール 0.5 ミリリットルに変え、更にトリイソブチルアルミニウム

10 の使用量を 0.5 ミリモルから 2 ミリモルとして以外は、実施例 19②と全く同様にして、プロピレンとアリルアルコールの共重合を行なった。重合は緩慢に進行し、乾燥重量で 9.7 g の共重合体を得られた。共重合体中のシラン処理層状化合物の含量は 10.3 重量%であり、重合活性は  $55 \text{ kg/g Zr}$  であった。

②共重合体中のアリルアルコール・ユニットの分布測定

15 実施例 19④と同様に処理し、ろ液をGPC-FTIR装置にかけた。その結果を図 6 に示す。図 6 において、A は各分子量の樹脂中のアリルアルコール・ユニットの含量を示し、B は樹脂の分子量分布を示す。

図 6 から、共重合体中に含まれるアリルアルコールは、僅かであるが、各分子量に又がって分布し、プロピレンとアリルアルコールの共重合が進行していることが分かる。

20

[比較例 7]

実施例 20①において、シラン処理層状化合物 1.0 g を用いる代りに、MAO (東ソー・アクゾ社製、トルエン希釈メチルアルミノキサン：A1 原子換算で 2.0 ミリモル/ミリリットル) 0.5 ミリリットルを用い、その他は実施例 20①と

25 全く同様にして、プロピレンとアリルアルコールの共重合を行なった。しかし、プロピレンの吸収は、2 時間経過しても全く起こらなかった。又、重合操作処理後の液を多量のメタノールへ分散させたが、重合体の生成は見られなかった。

[実施例 21]

①ビニルシラン処理層状化合物の調製

30 容積 5 リットルの三つ口フラスコに蒸留水 4 リットルを入れ、攪拌しながら、

- 2 : 1 型層状化合物 [Na-弗素四珪素雲母、層電荷 0.6、コープケミカル社製、ME-100] 25 g を徐々に添加した。添加後、層状化合物懸濁液を室温で 1 時間攪拌した。次に、ジエチルジクロロシラン  $[(C_2H_5)_2SiCl_2]$  5 ミリリットルを層状化合物懸濁液に徐々に滴下した。滴下後、引き続き、ビニルトリクロロシラン  $[(CH_2=CH)SiCl_3]$  2.5 ミリリットルを懸濁液に滴下し、そのまま室温で 1 時間攪拌を続けた。更に、100℃に昇温し、同温度で 3 時間懸濁液を攪拌した。この間に懸濁液は沈降性の疎水スラリーに変化した。この疎水スラリーを加圧器 (空気圧 0.5 MPa・G、膜孔 3  $\mu$  のメンブレンフィルター使用) で熱時ろ過した。ろ過に要した時間は 7 分であった。
- 10 室温で乾燥したろ過物 25 g を、トルエン 250 ミリリットルに懸濁し、更に、トリイソブチルアルミニウムのトルエン水溶液 (1.0 モル/リットル) 160 ミリリットルを徐々に添加し、添加後 100℃に昇温し同温度で 1 時間攪拌した。得られたアルミニウム処理スラリーはトルエンで洗浄した後、液全量をトルエンで 500 ミリリットルに調整し、ビニルシラン処理層状化合物スラリー C-1 とした。
- 15 ②ジメチルシリレンビス (4-フェニル-2-メチルインデニル) ジルコニルジクロライド錯体を用いるプロピレンの重合
- 内容積 5 リットルのオートクレーブに乾燥トルエン 2.0 リットル、トリイソブチルアルミニウム 3.0 ミリモル、前記①で調製したビニルシラン処理層状化合物スラリー C-1 100 ミリリットル (シラン処理層状化合物 5.0 g) を順次投入し、60℃に昇温した。次にプロピレンガスを連続的に供給しながら昇圧し、内圧を 0.7 MPa・G に保った。更に、60℃に保ちながら、ヘプタンに懸濁させたジメチルシリレンビス (2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロライドの溶液 (1 マイクロモル/ミリリットルヘプタン) 3 ミリリットルを配合したヘプタン溶液 30 ミリリットルを重合系に添加した。重合圧を 0.7 MPa・G、重合温度 60℃に保ちながらプロピレンの供給を続け重合を行なった。重合開始から 2 時間経過したとき、メタノールの添加により重合を停止した。次に、重合体をろ紙を用いてろ過分離し、減圧下 90℃で 12 時間乾燥した。その結果、116 g の付加重合体が得られた。重合体のシラン処理層状化合物含量は 4.3 重量%であった。
- 20
- 25
- 30

オートクレーブから取出した直後の重合体（トルエン-メタノール混合液の湿潤状態）を観察したところ、白い重合粉末の中に、シラン処理層状化合物（黄色）の斑点が目視では検出されなかった。

### ③重合体中のビニルシランの分布測定

- 5 前記②で得られた重合体（シラン処理層状化合物含有重合体）22mgとトリクロロベンゼン10ミリリットルの溶液を温度150℃に昇温した上で、不溶の層状化合物をフィルター（メッシュ5μm）でろ過して除去した。ろ液をGPC-FTIR装置にかけた。GPC-FTIRは、GPC本体からトランスファータブとフローセルを使用してFTIR本体に結合したものをを用いた。
- 10 上記重合体の分子量分布及び重合体中のビニルシラン組成分布については、以下の方法に従って測定した。

（イ）測定機器、（ロ）測定条件、（ハ）FTIRの測定条件及び（ニ）分子量分布曲線、Mw及びMnの測定は実施例19と同様である。

#### （ホ）ビニルシラン組成曲線の測定

- 15 GPC-FTIR用データ解析ソフトウェアを用い、プロピレンと共重合したビニルシラン量重量%（共重合体中のメチル基とメチレン基の強度比により測定）の算出を行ない、それからビニルシラン組成曲線 [ $\log_{10} M$ （横軸）-ビニルシラン量（縦軸）] を作成した。

- これらの結果を図7に示した。図7より、重合体に含まれるビニルシランは、  
20 各分子量に又がり分布し、プロピレンとビニルシランの共重合が進行していることが判明した。

### ④光学顕微鏡による観察

- 前記②で得られた重合体粉末の一部を、金型（縦20mm、横14mm及び厚み200μm）を用いて、熱プレス成形（成形温度200℃、成形圧5MPa）  
25 した。

次に、光学顕微鏡（オリンパス光学工業株式会社製、BH-2）を用いて、熱プレスシートを観察（接眼レンズ：10倍、対物レンズ：40倍）したところ、粒子径が1μmより大きな黄色（シラン処理層状化合物）の粒子は認められなかった。

- 30 [実施例22]



### ①アリルシラン処理層状化合物の調製

実施例 2 1 ①のビニルトリクロロシラン  $[(CH_2=CH) SiCl_3]$  をアリルメチルジクロロシラン  $[(CH_2=CHCH_2) CH_3 SiCl_2]$  に代えた以外は、実施例 2 1 ①と全く同様にして、シラン処理を行ない、疎水スラリーを得た。

- 5 次に、ろ過・乾燥して得られた粉末 25 g を実施例 2 1 ①と全く同様にして有機アルミニウム処理を施し、アリルシラン処理層状化合物スラリー C-2 を得た。

②ジメチルシリレンビス (4-フェニル-2-メチルインデニル) ジルコニルジクロライド錯体を用いるプロピレンの重合

- 10 実施例 2 1 ②においてトルエン 2.0 リットルをヘプタン 2.0 リットルに、ビニルシラン処理層状化合物スラリー C-1 100 ミリリットルをアリルシラン処理層状化合物スラリー C-2 100 ミリリットルと MMAO (東ソー・ファインケム社製; 修飾メチルアルモキサン) 1.0 ミリモル (A1 原子換算) の混合液に、重合温度 60℃ を 70℃ に代えた以外は、実施例 2 1 ②と全く同様にプロピレン重合を行なった。重合開始から 30 分後、重合を停止した。

- 15 得られた重合体の乾燥重量は 136 g であった。又、重合体のシラン処理層状化合物含量は 3.7 重量% であった。

### ③重合体の粘弾性測定

- 20 金型 (直径 30 mm、厚み 1 mm の円盤) にて、前記②で得られた重合体 (シラン処理層状化合物含有重合体) を熱プレス (成形温度 210℃) した。そして下記アレス粘弾性測定装置を用いて重合体の溶融特性 [定常回転角速度 (横軸) - 複素粘度  $\eta^*$  (縦軸)] を求めた。この結果を図 8 に A で示す。

その結果、複素粘度  $\eta^*$  (Pa · s) は定常回転角速度 (rad / s) が減少するにつれて大幅に増大した。本重合体の溶融特性は、非ニュートン性が高いことを示していることが判明した。

- 25 このため、成形性が改善されると考えられる。例えば、押出し成形では、一定トルクの下での樹脂の吐出量を増大することができるので、生産性の向上が可能である。射出成形では、成形サイクルを短縮でき、生産性を向上させることができる。又、大型成形品の成形が容易になる。

#### (ア) 測定装置

- 30 Rheometric Scientific ARES 粘弾性測定システム (拡

張型) トランスジューサ: 2 k, F R T, N I

周波数 (rad/sec):  $10^{-5} \sim 100$

法線応力範囲 (g): 2. 0 ~ 2000

環境システム: F C O

5 (イ) 測定条件

測定温度: 175℃、歪み(変位角): 20%、定常回転角速度:  $10^{-2} \sim 10^2$  rad/s]

尚、アリルメチルジクロロシランを添加せずにジエチルジクロロシラン5ミリ  
10 リットルの単独処理を施したシラン処理化合物スラリーを用い、上記と同様にし  
てプロピレンの重合を行い、乾燥重量153g、シラン処理粘土含量3.3重量%  
の重合体を得た。この重合体について、上記と同様にして溶融特性を求めた(図  
8にBで示す)。その結果、複素粘度 $\eta^*$  (Pa·s)は定常回転角速度が変化し  
ても殆ど変化しなかった。この重合体の溶融特性は非ニュートン性が低いことを  
示すことが判明した。

15 [実施例23]

①ビニルシラン処理(シラン量2/5)層状化合物の調製

実施例21①のビニルトリクロロシラン[(CH<sub>2</sub>=CH)SiCl<sub>3</sub>]2.5  
ミリリットルを1.0ミリリットルとした以外は、実施例21①と全く同様にし  
て、シラン処理を行ない、疎水スラリーを得た。次にろ過・乾燥して得られた粉  
20 末25gを実施例21①と全く同様にして有機アルミニウム処理を施し、ビニル  
シラン処理層状化合物スラリーC-3を得た。

②ジメチルシリレンビス(2-メチルインデニル)ジルコニルジクロライド錯体  
を用いるエチレンの重合

内容積5リットルのオートクレーブに乾燥トルエン2.0リットル、トリイソ  
25 ブチルアルミニウム3.0ミリモル、前記①で調製したビニルシラン処理層状化  
合物スラリーC-3を100ミリリットル(シラン処理層状化合物5.0g)を  
順次投入し、55℃に昇温した。次にエチレンガスを連続的に供給しながら昇圧  
し、内圧を0.1MPa・Gに保った。

次に、ヘプタンに懸濁させたジメチルシリレンビス(2-メチルインデニル)  
30 ジルコニウムジクロライドの溶液(1マイクロモル/ミリリットル)3ミリリッ

- トルを添加したトルエン溶液 30 ミリリットルを重合系に添加した。更に、温度を 55～60℃の範囲に保ちながら、重合圧が 0.1 MPa・G を維持するようにエチレンの供給を続け重合を行なった。重合開始から 1 時間経過したとき、メタノールの添加により重合を停止した。次に、重合体をろ過分離し、減圧下 90℃
- 5 で 12 時間乾燥した。その結果、254 g の付加重合体が得られた。重合体のシラン処理層状化合物含量は 2.0 重量%であった。

オートクレーブから取出した直後の重合体（トルエン-メタノール混合液の湿潤状態）を観察したところ、白い重合粉末の中に、シラン処理層状化合物（黄色）の斑点が目視では検出されなかった。

10 ③複合樹脂（重合体とポリエチレンの混練配合ペレット）の調製

前記②で得られた重合体（シラン処理層状化合物含有重合体）8 g と、チーグラ触媒で製造した HDPE（出光石油化学社製、640UF）32 g を、内容積 60 ミリリットルのプラストミル・ミキサー（設定温度 230℃）を用い、50 rpm、5 分間混練した。

- 15 次に、混練配合物を縦・横 20 cm×20 cm、厚み 1 mm の金型を用いて熱プレスした。プレス条件は、230℃、5 MPa、4 分間。得られたシートを裁断し、複合樹脂（混練配合）ペレットを調製した。

④試験サンプルの作成と曲げ試験及びアイゾット衝撃試験

- 前記③で調製した複合樹脂（混練配合）ペレットを新潟鉄工所製射出成形機（M
- 20 IN-7）にかけ、曲げ試験用サンプル（縦×横＝10 mm×114 mm、厚み 4 mm）及び衝撃試験用サンプル（縦×横＝12 mm×60 mm、厚み 4 mm）を作成した。

- 曲げ試験の測定法は、JIS-K-7116、アイゾット衝撃試験の測定法は、JIS-K-7110 に準拠した。試験温度 23℃における曲げ強度及び曲げ弾
- 25 性率は、それぞれ 24.3 MPa 及び 857 MPa であった。

又、アイゾット衝撃試験は、試験温度 23℃でノッチ付きの条件で行い、衝撃値は 69.3 KJ/m<sup>2</sup> であった。

[比較例 8]

①ポリエチレンの混練ペレットの調製

- 30 チーグラ触媒で製造した HDPE（出光石油化学社製、640UF）40 g

を、内容積60ミリリットルのプラストミル・ミキサー（設定温度230℃）を用い、50rpm、5分間混練した。

次に、混練配合物を縦×横＝20cm×20cm、厚み1mmの金型を用いて熱プレスした。プレス条件は、230℃、5MPa、4分間。得られたシートを

5 裁断し、混練ペレットを調製した。

## ②試験サンプルの作成と曲げ試験及びアイゾット衝撃試験

前記①で調製した混練配合ペレットを新潟鉄工所製射出成形機（MIN-7）にかけ、実施例23④と同様に曲げ試験用サンプル及び衝撃試験用サンプルを作成した。

10 曲げ試験の測定結果、試験温度23℃における曲げ強度及び弾性率は、それぞれ21.3MPa及び776MPaであった。

又、アイゾット衝撃試験は、試験温度23℃でノッチ付きで行ったところ、衝撃値は58.0KJ/m<sup>2</sup>であった。

## 〔実施例24及び25〕

15 ①[(*t*-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチルシクロペンタジエニル)シラン]チタニウムジクロリド錯体及びジメチルシリレンビス(4-フェニル-2-メチルインデニル)ジルコニルジクロライド錯体を用いるエチレンの重合

内容積5リットルのオートクレーブに乾燥トルエン2.0リットル、トリイソブチルアルミニウム3.0ミリモル、実施例21①で調製したビニルシラン処理

20 層状化合物スラリーC-1100ミリリットル(シラン処理層状化合物5.0g)を順次投入し、55℃に昇温した。

次に、エチレンガスを連続的に供給しながら昇圧し内圧を0.7MPa（ゲージ圧）に保った。更に、トルエンに溶解させた[(*t*-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチルシクロペンタジエニル)シラン]チタニウムジクロリド錯体（実施例

25 24）又はヘプタンに懸濁させたジメチルシリレンビス(4-フェニル-2-メチルインデニル)ジルコニルジクロライド錯体（実施例25）の溶液（各1マイクロモル／ミリリットル）3ミリリットルを配合したトルエン溶液30ミリリットルを重合系にそれぞれ添加した。その後、温度を55℃から徐々に昇温（約0.5℃／分）し70℃に達した時点で重合を停止した。次に、重合体をろ過分離し、

30 減圧下90℃で12時間乾燥した。その結果、付加重合体はそれぞれ104g（実

施例 24) 及び 190 g (実施例 25) 得られた。

## ②耐熱性試験

内容積 30 ミリリットルのプラストミル・ミキサーを 230℃ に保ち、これに前記①で得られた重合粉末をそれぞれ 20 g 充填し、50 rpm で 5 分間加熱溶融を試みたところ、両粉末は全く溶融せずにそのままの状態に回収された。

次に、ミキサーの温度を 250℃ とし、再び、重合粉末を加熱溶融させたところ、ジメチルシリレンビス (4-フェニル-2-メチルインデニル) ジルコニルジクロライド錯体を用いて得られた重合粉末は溶融した。

しかし [(t-ブチルアミド) ジメチル (テトラメチルシクロペンタジエニル) シラン] チタニウムジクロライド錯体を用いて重合した粉末は溶融しなかった。

本実施例で示すように、アルケニルシラン処理層状化合物を用いて製造した重合体は、極めて高い耐熱性を示した。

## [実施例 26]

①ジメチルシリレンビス (4-フェニル-2-メチルインデニル) ジルコニルジクロライド錯体を用いるエチレンの重合

内容積 5 リットルのオートクレーブに乾燥トルエン 2.0 リットル、トリイソブチルアルミニウム 2.0 ミリモル、実施例 21 の①で調製したビニルシラン処理層状化合物スラリー C-1100 ミリリットル (シラン処理層状化合物 5.0 g) を順次投入し、55℃ に昇温した。次にエチレンガスを連続的に供給しながら昇圧し、内圧を 0.4 MPa・G に保った。更に、55℃ に保ちながら、ヘプタンに懸濁させたジメチルシリレンビス (2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロライドの溶液 (1 マイクロモル/ミリリットルヘプタン) 3 ミリリットルを配合したヘプタン溶液 30 ミリリットルを重合系に添加した。重合圧を 0.4 MPa・G、重合温度 55℃ に保ちながらエチレンの供給を続け重合を行なった。重合開始から 20 分経過したとき、重合圧を 0.4 MPa・G に保ちながら、重合温度を徐々に上昇 (10℃/15 分) させながらエチレンの供給を続けた。温度が 75℃ に達してから、同温度を保ち、0.4 MPa・G で重合を継続した。重合開始から 3 時間経過した時点で、メタノールの添加により重合を停止した。次に、重合体をろ過分離し、減圧下 90℃ で 12 時間乾燥した。

その結果、207 g の付加重合体が得られた。重合体のシラン処理層状化合物含

量は2.4重量%であった。

オートクレーブから取出した直後の重合体（トルエン-メタノール混合液の湿潤状態）を観察したところ、白い重合粉末の中に、シラン処理層状化合物（黄色）の斑点が目視では検出されなかった。

#### 5 ②複合樹脂（重合体とポリエチレンの混練配合ペレット）の調製

前記①で得られた重合体（シラン処理層状化合物含有重合体）8gと、チーグラ触媒で製造したHDPE（出光石油化学社製、640UF）32gを、内容積60ミリリットルのプラストミル・ミキサー（設定温度210℃）を用い、50rpm、5分間混練した。

- 10 次に、混練配合物を縦・横15cm×15cm、厚み1mmの金型を用いて熱プレスした。プレス条件は、200℃、5MPa、2分間。得られたシートを裁断し、複合樹脂（混練配合）ペレットを調製した。

#### ③試験サンプルの作成と各種機械特性試験

- 15 前記②で調製した複合樹脂（混練配合）ペレットを新潟鉄工所製射出成形機（MIN-7）にかけ、曲げ試験用サンプル（縦×横＝10mm×114mm、厚み4mm）、衝撃試験用サンプル（縦×横＝12mm×60mm、厚み4mm）、引張り試験用サンプル（幅6mm）及び荷重たわみ温度試験用サンプル（縦×横＝10mm×114mm、厚み4mm）を作成した。

- 20 曲げ試験の測定法及びアイゾット衝撃試験の測定法は、実施23の④と同じである。又、引張り試験の測定法は、JIS-K-7161に準拠し、測定条件は、試験速度50mm/min、チャック間80mm及び温度23℃で行なった。荷重たわみ温度試験の測定法は、JIS-K-7191に準拠し、測定はアニーリング無しで、荷重0.45MPa、昇温速度120℃/hrで行なった。その結果、温度23℃における曲げ強度及び曲げ弾性率は、それぞれ22.5MPa及び804MPaであった。
- 25

アイゾット衝撃試験は、試験温度23℃でノッチ付きの条件で行い、衝撃値は60.0kJ/m<sup>2</sup>であった。

引張り試験の結果は、降伏強さ21.1MPa、破断強さ40.1MPa、破断伸び490%及び弾性率1150MPaであった。

- 30 又、荷重たわみ温度は、63.3℃であった。

これらの結果をレーダーチャートで表示し、図9に示す。

[比較例9]

①ポリエチレンの混練ペレットの調製

チーグラー触媒で製造したHDPE (出光石油化学社製、640UF) 40g  
5 を、内容積60ミリリットルのプラストミル・ミキサー (設定温度210℃) を  
用い、50rpm、5分間混練した。

次に、混練配合物を縦×横=20cm×20cm、厚み1mmの金型を用いて  
熱プレスした。プレス条件は、200℃、5MPa、2分間。得られたシートを  
裁断し、混練ペレットを調製した。

10 ②試験サンプルの作成と曲げ試験及びアイゾット衝撃試験

前記①で調製した混練配合ペレットを新潟鉄工所製射出成形機 (MIN-7)  
にかけ、実施例26の④と同様に試験用サンプルを作成した。

その結果、温度23℃における曲げ強度及び曲げ弾性率は、それぞれ21.9  
MPa及び784MPaであった。

15 アイゾット衝撃試験は、試験温度23℃でノッチ付きの条件で行い、衝撃値は  
52.0kJ/m<sup>2</sup>であった。

引張り試験の結果は、降伏強さ20.3MPa、破断強さ33.0MPa、  
破断伸び420%及び弾性率1070MPaであった。

又、荷重たわみ温度は、64.3℃であった。これらの結果をレーダーチャー  
20 トで表示し、図9に併記する。

[実施例27]

①ジメチルシリレンビス (4-フェニル-2-メチルインデニル) ジルコニルジ  
クロライド錯体を用いるプロピレンとエチレンのブロック共重合

内容積5リットルのオートクレーブに乾燥トルエン2.0リットル、トリイソ  
25 ブチルアルミニウム2.0ミリモル、実施例21の①で調製したビニルシラン処  
理層状化合物スラリーC-1100ミリリットル (シラン処理層状化合物5.0  
g) を順次投入し、70℃に昇温した。次にプロピレンガスを連続的に供給しな  
がら昇圧し、内圧を0.7MPa・Gに保った。次に、ヘプタンに懸濁させたジ  
メチルシリレンビス (4-フェニル-2-メチルインデニル) ジルコニウムジク  
30 ロライドの溶液 (1マイクロモル/ミリリットルヘプタン) 4ミリリットルを配

合したヘプタン溶液 30 ミリリットルを重合系に添加した。重合圧を 0.7 MPa・G、重合温度 70℃ に保ちながらエチレンの供給を続け重合を行なった。重合開始から 25 分経過したとき、重合温度を 50℃ に下げ、同時にプロピレンを脱圧（ゲージ圧 0）して除去した。

- 5 再び、重合温度を 60℃ に昇温してから、エチレンの供給を行い、温度を 60～70℃ に保ちながら、0.2 MPa・G で重合を継続した。

エチレン供給後 10 分経過した時点で、メタノールの添加により重合を停止した。次に、重合体をろ過分離し、減圧下 90℃ で 12 時間乾燥した。その結果、214 g の付加重合体が得られた。重合体のシラン処理層状化合物含量は 2.3

- 10 重量%であった。

オートクレーブから取出した直後の重合体（トルエン-メタノール混合液の湿潤状態）を観察したところ、白い重合粉末の中に、シラン処理層状化合物（黄色）の斑点が目視では検出されなかった。

## ②重合体中のエチレン量及び分布測定

- 15 前記①で得られた重合体（シラン処理層状化合物含有重合体）22 mg とトリクロロベンゼン 10 ミリリットルの溶液を温度 150℃ に昇温した上で、不溶の層状化合物をフィルター（メッシュ 5 μm）でろ過した。ろ液を GPC-FTIR 装置にかけた。GPC-FTIR は、GPC 本体からトランスファーチューブとフローセルを使用して FTIR 本体に結合したものをを用いた。

- 20 上記重合体中のエチレン組成分布については、実施例 21 の③と同様な方法に従って測定した。

この結果、重合体に含まれるエチレン単位は、各分子量にわたり均一に分布し、プロピレンとエチレンの共重合が進行していることが分かった。又共重合体中のエチレンの単位含有量は 40 重量%であった。

- 25 ③複合樹脂の製造

前記①で得られた共重合体粉末 50 重量部及びチーグラ触媒でプロピレンを単独重合して製造したアイソタクチックポリプロピレン（出光石油化学社製、H100M）50 重量部からなる配合物 40 g を、内容積 60 ミリリットルのプラストミル・ミキサー（設定温度 230℃）にて、50 rpm、5 分間混練した。

- 30 次に、混練配合物を縦・横 15 cm×15 cm、厚み 1 mm の金型を用いて熱



プレスした。プレス条件は、200℃、5MPa、4分間。得られたシートを裁断し、複合樹脂（混練配合）ペレットを調製した。

尚、本複合樹脂は、エチレン単位含量が20重量%となるように両者の配合比を調節した。

5 ④試験サンプルの作成と曲げ試験及び荷重たわみ温度

前記③で調製した複合樹脂（混練配合）ペレットを新潟鉄工所製射出成形機（MIN-7）にかけ、曲げ試験用サンプル及び荷重たわみ温度試験用サンプル（それぞれ、縦×横＝10mm×114mm、厚み4mm）を作成した。

曲げ試験の測定法は、実施例23の④と同じである。又、荷重たわみ温度試験の

10 測定法は、実施例26の③と同じである。

その結果、温度23℃における曲げ強度及び曲げ弾性率は、それぞれ43.1MPa及び1628MPaであった。又、荷重たわみ温度は、115.5℃であった。

[比較例10]

15 ①プロピレン・エチレンブロック共重合体の混練ペレットの調製

チーグラ―触媒でプロピレンとエチレンをブロック共重合して製造したポロプロピレン（出光石油化学社製、J763HP、エチレン単位含量20重量%）40gを、内容積60ミリリットルのプラストミル・ミキサー（設定温度210℃）を用い、50rpm、5分間混練した。

20 次に、混練配合物を縦×横＝20cm×20cm、厚み1mmの金型を用いて熱プレスした。プレス条件は、200℃、5MPa、2分間。得られたシートを裁断し、混練ペレットを調製した。

②試験サンプルの作成と各種機械特性試験

25 前記①で調製した混練配合ペレットを新潟鉄工所製射出成形機（MIN-7）にかけ、実施例26の③と同様に試験用サンプルを作成した。

その結果、温度23℃における曲げ強度及び曲げ弾性率は、それぞれ35.2MPa及び1346MPaであった。

又、荷重たわみ温度は、107℃であった。

産業上の利用可能性

30 本発明によれば、主触媒として遷移金属錯体を、助触媒として粘土、粘土鉱物

又はイオン性層状化合物（層状化合物を総称する。）あるいは、そのシラン処理物を用いることにより、上記の層状化合物やそのシラン処理物が高度に分散される、剛性の高いポリオレフィン系複合樹脂や接着性、印刷性、親水性に優れたオレフィン／極性ビニルモノマー共重合体を提供することができる。

- 5 又、溶融粘弾性や機械的特性等を大幅に向上し得るビニル化合物重合体を与える新規な重合用触媒を提供することができる。

## 請求の範囲

(1) 粘土、粘土鉱物又はイオン交換性層状化合物をシラン化合物で処理したシラン処理物と、周期律表第4～6族の遷移金属錯体を含む重合触媒を用いて製造したポリオレフィン系複合樹脂であって、ポリオレフィン樹脂20～99.3重量%及びシラン処理物80～0.7重量%を含むことを特徴とするポリオレフィン系複合樹脂。

(2) 粘土、粘土鉱物又はイオン交換性層状化合物が、珪素と直接結合する元素に炭素を有する有機シラン化合物を接触させることにより、シラン処理したものである請求項1に記載のポリオレフィン系複合樹脂。

(3) シラン化合物が、一般式(1')



(式中、 $R^1$ は炭化水素基を示し、 $R^1$ が複数ある場合、複数の $R^1$ は同一でも異なってもよい。Xはハロゲン原子、又は珪素と直接結合する元素が窒素若しくは酸素である基を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同一でも異なってもよい。nは1～3の整数である。)

で表される有機シラン化合物であり、粘土、粘土鉱物又はイオン交換性層状化合物が、層電荷0.05～0.7を有する2:1型層状化合物である請求項1又は2に記載のポリオレフィン系複合樹脂。

(4) 粘土、粘土鉱物又はイオン交換性層状化合物が、層電荷0.05～0.6を有する2:1型層状化合物である請求項3に記載のポリオレフィン系複合樹脂。

(5) 周期律表第4～6族の遷移金属錯体が、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又は置換インデニル基を含む遷移金属錯体である請求項1に記載のポリオレフィン系複合樹脂。

(6) ポリオレフィン樹脂が、炭素数2～4の1-オレフィン及びジエン類から選ばれる少なくとも一種のモノマーを重合して得られたものである請求項1に記載のポリオレフィン系複合樹脂。

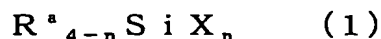
(7) 請求項1に記載のポリオレフィン系複合樹脂と熱可塑性樹脂を配合してなる複合樹脂組成物であって、請求項1記載のシラン処理物を0.2～20重量%含有することを特徴とする複合樹脂組成物。

(8) 請求項 1 に記載のポリオレフィン系複合樹脂にフェノール系酸化防止剤を配合したことを特徴とする酸化防止剤配合ポリオレフィン系複合樹脂組成物。

(9) 粘土、粘土鉱物又はイオン交換性層状化合物をシラン化合物で処理したシラン処理物と、周期律表第 4～6 族の遷移金属錯体を含む重合触媒を用いて、  
5 オレフィン及び／又はジエンを重合することを特徴とする、ポリオレフィン樹脂 20～99.3 重量%及びシラン処理物 80～0.7 重量%を含んでなるポリオレフィン系複合樹脂の製造方法。

(10) オレフィン及び／又はジエンの重合が、重合時における重合温度の上昇を、設定温度から 15℃以内として行なわれるものである請求項 9 に記載の製造方法。

(11) シラン化合物が、一般式 (1)



(式中、 $R^a$ は珪素と直接結合する元素が炭素、珪素又は水素である基を示し、少なくとも一つの  $R^a$ は珪素と直接結合する元素が炭素である基である。 $R^a$ が複数ある場合、複数の  $R^a$ は同一でも異なってもよい。 $X$ はハロゲン原子、又は珪素と直接結合する元素が窒素若しくは酸素である基を示し、 $X$ が複数ある場合、複数の  $X$ は同一でも異なってもよい。 $n$ は 1～3 の整数である。)

で表される有機シラン化合物であり、粘土、粘土鉱物又はイオン交換性層状化合物が、層電荷 0.05～0.7 を有する 2：1 型層状化合物である請求項 9 に記載の製造方法。

(12) シラン化合物が、一般式 (1')



(式中、 $R^1$ は炭化水素基を示し、 $R^1$ が複数ある場合、複数の  $R^1$ は同一でも異なってもよい。 $X$ はハロゲン原子、又は珪素と直接結合する元素が窒素若しくは酸素である基を示し、 $X$ が複数ある場合、複数の  $X$ は同一でも異なってもよい。 $n$ は 1～3 の整数である。)

で表される有機シラン化合物であり、粘土、粘土鉱物又はイオン交換性層状化合物が、層電荷 0.05～0.6 を有する 2：1 型層状化合物である請求項 11 に記載の製造方法。

(13) 一般式 (1') における炭化水素基が、総炭素数 2～12 のアルキル基、

アルケニル、アリール基又は環状飽和炭化水素基である請求項 12 に記載の製造方法。

(14) 周期律表第 4～6 族の遷移金属錯体が、共役 5 員環を有する配位子を持つ遷移金属錯体である請求項 9 に記載の製造方法。

- 5 (15) 重合触媒が、シラン処理物 1 g 当たり周期律表第 4～6 族の遷移金属錯体を 0.01～100 マイクロモル接触させて得られたものである請求項 9 に記載の製造方法。

(16) シラン処理物が、更に有機アルミニウム化合物で処理されたものである請求項 9 に記載の製造方法。

- 10 (17) 重合が、重合触媒と有機アルミニウム化合物を接触させた後に行なわれるものである請求項 9 に記載の製造方法。

(18) 有機アルミニウム化合物が、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム又は下記一般式 (2)



- 15 (式中、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  及び  $R^7$  は炭素数 1～10 のアルキル基を示し、かつ少なくとも一つは炭素数 2～10 のアルキル基であり、 $m$  は 1～3 の整数である。) で表されるアルミニウムオキシ化合物である請求項 16 又は 17 に記載の製造方法。

- 20 (19) オレフィンが、炭素数 2～4 の 1-オレフィンである請求項 9 に記載の製造方法。

(20) 粘土、粘土鉱物又はイオン交換性層状化合物と、遷移金属錯体を含む重合触媒を用い、オレフィンを重合して得られるオレフィン系樹脂組成物と、金属塩化合物及び塩基性無機化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物を含むことを特徴とするオレフィン系樹脂複合体。

- 25 (21) 粘土、粘土鉱物又はイオン交換性層状化合物が、珪素と直接結合する元素に炭素を有する有機シラン化合物を接触させることによりシラン処理したものである請求項 20 に記載のオレフィン系樹脂複合体。

- 30 (22) 遷移金属錯体が、周期律表第 4～6 族の遷移金属のメタロセン錯体又は周期律表 4～10 族の遷移金属のキレート錯体である請求項 20 に記載のオレフィン系樹脂複合体。

(23) 金属塩化合物が、有機酸塩、金属アルコラート又は金属アミドである請求項20に記載のオレフィン系樹脂複合体。

(24) 塩基性無機化合物が、炭酸イオン又は塩基性水酸基を有する化合物である請求項20に記載のオレフィン系樹脂複合体。

5 (25) オレフィンが、エチレン、プロピレン、スチレン及びジエンから選ばれる少なくとも一種である請求項20に記載のオレフィン系樹脂複合体。

(26) オレフィンが、プロピレンである請求項25に記載のオレフィン系樹脂複合体。

10 (27) 層状化合物と周期律表第4～10族の遷移金属錯体を含む触媒を用い、オレフィンを重合して得られるポリオレフィン系複合樹脂を成形する工程において、該複合樹脂を熱時せん断処理することを特徴とする高剛性複合成形体の製造方法。

(28) 層状化合物を0.2～80重量%含有するポリオレフィン系複合樹脂を熱時せん断処理する請求項27に記載の製造方法。

15 (29) 層状化合物が、粘土、粘土鉱物又はイオン交換性層状化合物である請求項27に記載の製造方法。

(30) 層状化合物が、有機シラン化合物で処理されたシラン処理物である請求項27に記載の製造方法。

20 (31) 周期律表第4～10族の遷移金属錯体が、共役5員環を有する配位子を持つ周期律表4～6族の遷移金属錯体であるか又は周期律表4～10族の遷移金属のキレート錯体である請求項27に記載の製造方法。

(32) ポリオレフィン系複合樹脂が、炭素数2～3或いは炭素数4の1-オレフィン及びジエンから選ばれる少なくとも一種のオレフィンを重合して得られたものである請求項27に記載の製造方法。

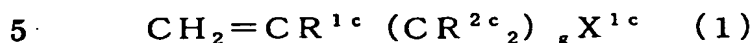
25 (33) せん断処理の温度が、100～300℃である請求項27に記載の製造方法。

(34) ポリオレフィン系複合樹脂に金属塩化合物を配合する請求項27に記載の製造方法。

30 (35) せん断処理操作が、1回転/分以上の回転数で混練する請求項27に記載の製造方法。

(36) (A) 層状化合物と (B) 周期律表第 4～10 族の遷移金属錯体からなる触媒を用い、(C) オレフィンと (D) 極性ビニルモノマーとを共重合させることを特徴とするオレフィン／極性ビニルモノマー共重合体の製造方法。

(37) (D) 極性ビニルモノマーが、一般式 (1)



[式中、 $\text{R}^{1c}$  及び  $\text{R}^{2c}$  は、水素原子又は炭素数 1～10 の炭化水素基、 $\text{X}^{1c}$  は、 $\text{OH}$ 、 $\text{OR}^{3c}$ 、 $\text{NH}_2$ 、 $\text{NHR}^{3c}$ 、 $\text{NR}^{3c}_2$ 、 $\text{COOH}$ 、 $\text{COOR}^{3c}$ 、 $\text{SH}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{F}$ 、 $\text{I}$  又は  $\text{Br}$  ( $\text{R}^{3c}$  は炭素数 1～10 の炭化水素基、珪素又はアルミニウムを含有する官能基) を示し、 $g$  は 0～20 の整数である。]

10 で表される極性ビニルモノマーである請求項 36 に記載の製造方法。

(38) (A) 成分が、層電荷 0.1～0.7 を有する 2：1 型層状化合物である請求項 36 に記載の製造方法。

(39) (A) 成分が、予め一般式 (1')



15 (式中、 $\text{R}^1$  は、炭化水素含有基を示す。 $\text{R}^1$  は同一でも異なってもよい。 $\text{X}$  はハロゲン原子、又は珪素と直接結合する元素が窒素若しくは酸素である基を示し、 $\text{X}$  が複数ある場合、複数の  $\text{X}$  は同一でも異なってもよい。 $n$  は 1～3 の整数である。)

20 で表される有機シラン化合物により処理された層状化合物である請求項 36 に記載の製造方法。

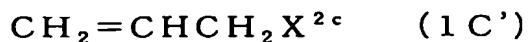
(40) (B) 成分が、共役 5 員環を有する配位子又はヘテロ原子のキレート配位子を持つ金属錯体である請求項 36 に記載の製造方法。

(41) (B) 成分が、共役 5 員環を有する配位子を持つ金属錯体であり、かつ遷移金属がジルコニウム又はチタンである請求項 36 に記載の製造方法。

25 (42) (C) 成分が、エチレン、プロピレン、炭素数 4～12 の 1-オレフィン及び環状オレフィンから選ばれる少なくとも一種である請求項 36 に記載の製造方法。

(43) (C) 成分がプロピレンであり、共重合体中のプロピレン単位含量が 70 重量%以上である請求項 42 に記載の製造方法。

30 (44) (D) 成分が、一般式 (1C')

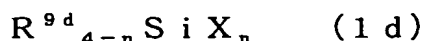


[式中、 $\text{X}^{2^{\circ}}$ は、 $\text{OH}$ 、 $\text{OR}^{3^{\circ}}$ 、 $\text{NH}_2$ 、 $\text{NHR}^{3^{\circ}}$ 、 $\text{NR}^{3^{\circ}}_2$ 又は $\text{SH}$  ( $\text{R}^{3^{\circ}}$ は炭素数1～10の炭化水素基、珪素又はアルミニウムを含有する官能基)を示す。]で表される極性ビニルモノマーである請求項37に記載の製造方法。

- 5 (45) (X) 層状化合物をアルケニルシランで処理して得られたアルケニルシラン処理体と (Y) 周期律表第4～6又は8～10族遷移金属錯体を含むことを特徴とするビニル化合物重合用触媒。

(46) 層状化合物が、層電荷0.1～0.7を有する2:1型層状化合物である請求項45に記載のビニル化合物重合用触媒。

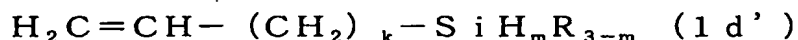
- 10 (47) アルケニルシランが、一般式(1d)



(式中、 $\text{R}^{9^{\text{d}}}$ は炭化水素含有基で、且つ少なくとも一つが炭素・炭素二重結合を有する基であり、 $\text{X}$ はハロゲン原子又は珪素と直接結合する元素が窒素若しくは酸素である基を示し、 $n$ は1～3の整数である。但し、 $\text{R}^{9^{\text{d}}}$ が複数の場合、複数の $\text{R}^{9^{\text{d}}}$ は同一でも異なってもよく、 $\text{X}$ が複数ある場合、複数の $\text{X}$ は同一でも異なってもよい。)

で表わされるシラン化合物である請求項45に記載のビニル化合物重合用触媒。

- (48) アルケニルシランが、一般式(1d')



- 20 (式中、 $\text{R}$ は炭素数1～5のアルキル基であり、 $k$ は1以上の整数、 $m$ は1～3の整数である。)

で表わされるヒドリドを含むシラン化合物である請求項45に記載のビニル化合物重合用触媒。

- 25 (49) (Y) 成分が、炭素5員環を有する配位子又はヘテロ原子のキレート配位子をもつ金属錯体である請求項45に記載のビニル化合物重合用触媒。

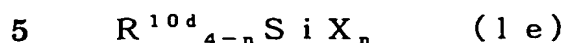
(50) 層状化合物とアルケニルシランを接触し、得られた(X)成分と(Y)成分を接触させることを特徴とする請求項45に記載のビニル化合物重合用触媒の製造方法。

- 30 (51) 層状化合物とアルケニルシランの接触に際し、層状化合物を、予めアルケニルシラン化合物を除く有機シラン化合物処理と接触させるか、アルケニル



シランと同時又は後工程でアルケニルシラン化合物を除く有機シラン化合物と接触させて、(X)成分を調製する請求項50に記載のビニル化合物重合用触媒の製造方法。

(52) 有機シラン化合物が、一般式(1e)



(式中、 $R^{10d}$ は炭素・炭素二重結合を有しない炭化水素基であり、Xはハロゲン原子、又は珪素と直接結合する元素が窒素若しくは酸素である基を示し、nは1～3の整数である。ただし、 $R^{10d}$ が複数ある場合、複数の $R^{10d}$ は同一でも異なっているいてもよく、Xが複数ある場合、複数のXは同一でも異なっているいてもよい。)

10 で表わされるシラン化合物である請求項51に記載のビニル化合物重合用触媒の製造方法。

(53) 請求項45に記載の重合用触媒又は請求項50に記載の方法で製造した重合用触媒を用いて、(Z)ビニル化合物を重合させることを特徴とするビニル化合物の重合方法。

15 (54) (Z)成分が、エチレン、プロピレン、ブテン、ブタジエン、炭素数5～20の環状オレフィン、スチレンから選ばれる少なくとも一種のオレフィンである請求項53に記載のビニル化合物の重合方法。

(55) 請求項53に記載の重合方法によって得られたことを特徴とするビニル化合物重合体。

20 (56) 請求項55に記載のビニル化合物重合体と熱可塑性樹脂を含むことを特徴とする複合樹脂。

(57) アルケニルシランとプロピレンとの共重合体と層状化合物を含む複合樹脂組成物であって、層状化合物が粒径1 $\mu$ m以下の粒子として共重合体中に分散していることを特徴とする複合樹脂組成物。

25

図1

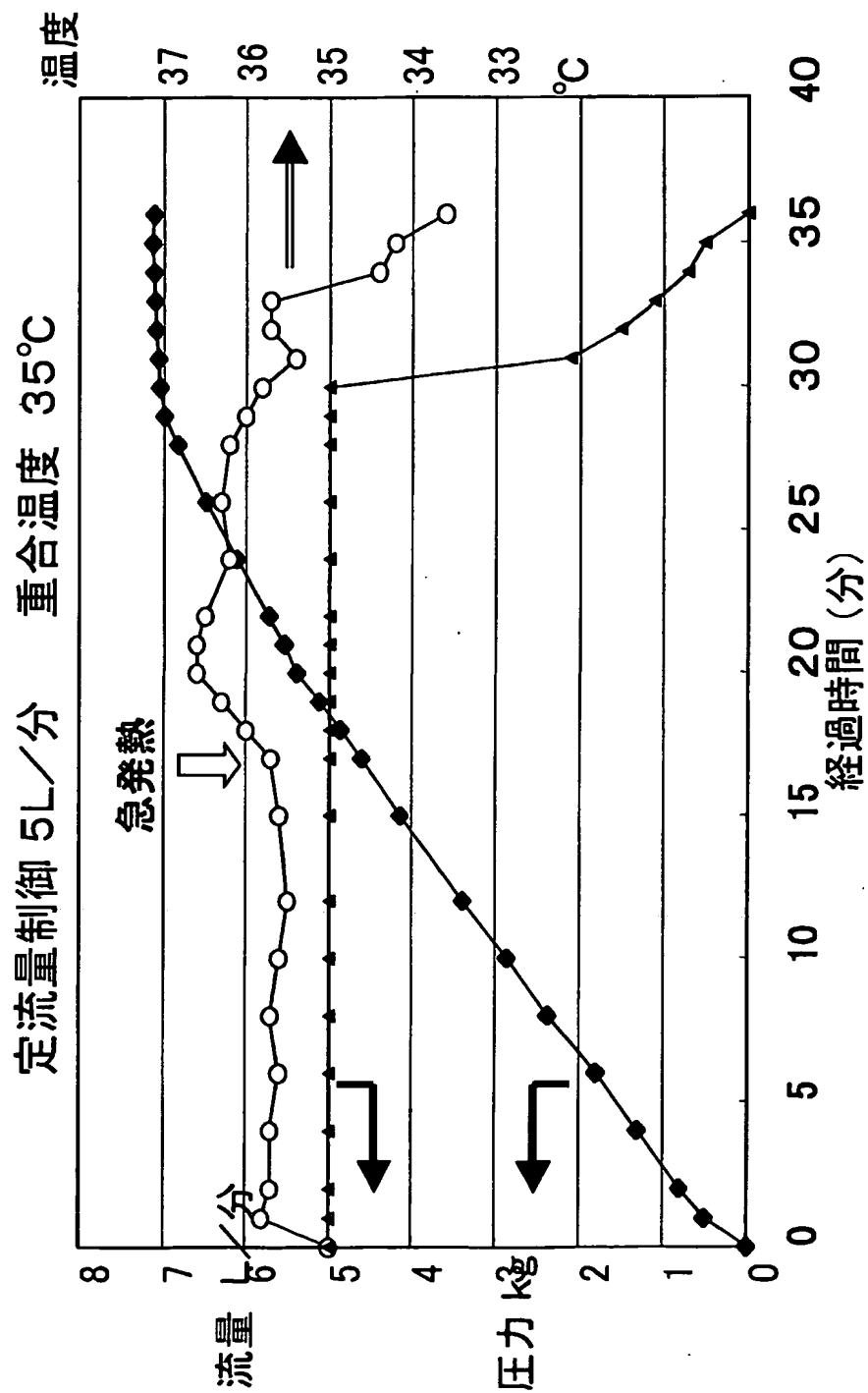
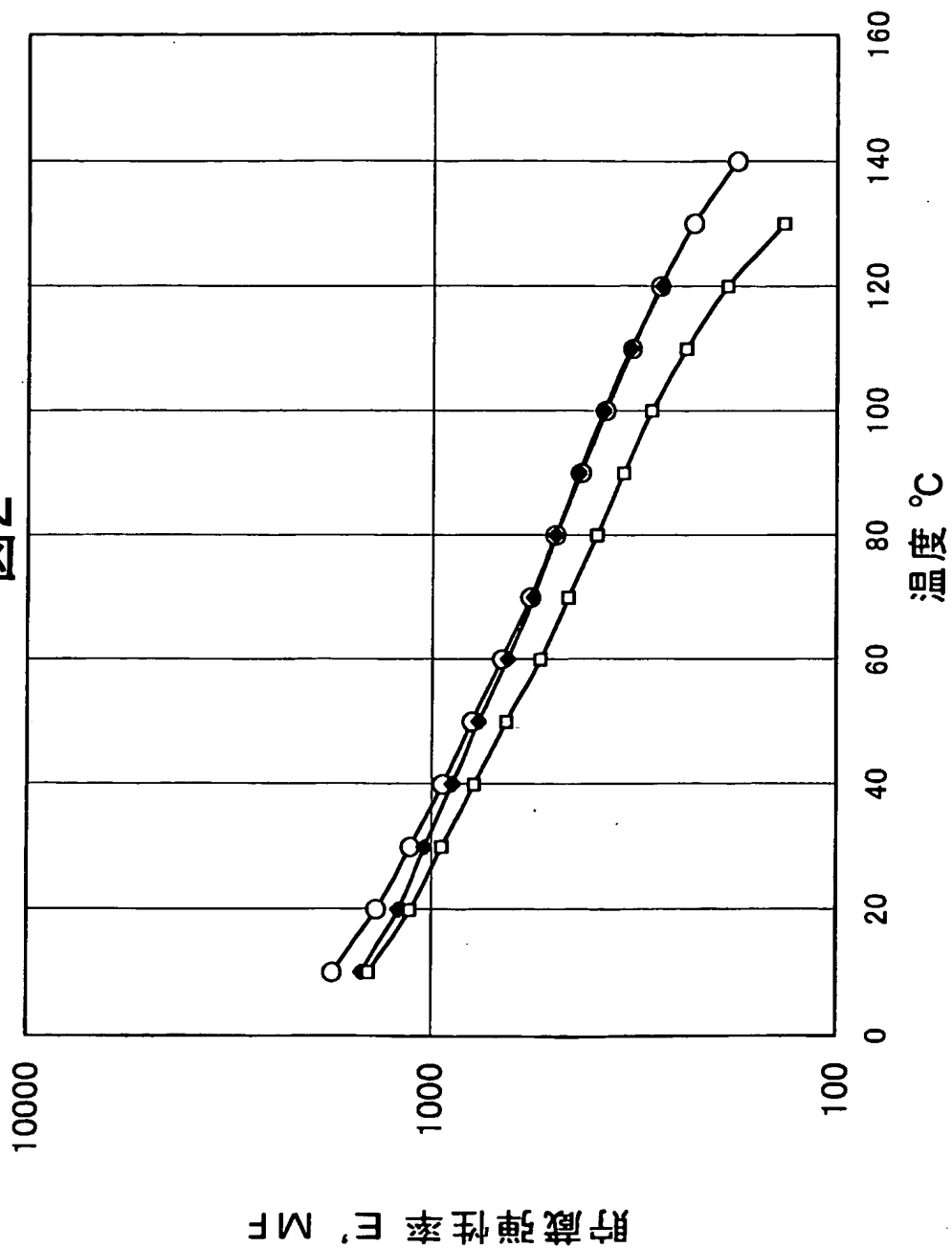


図2



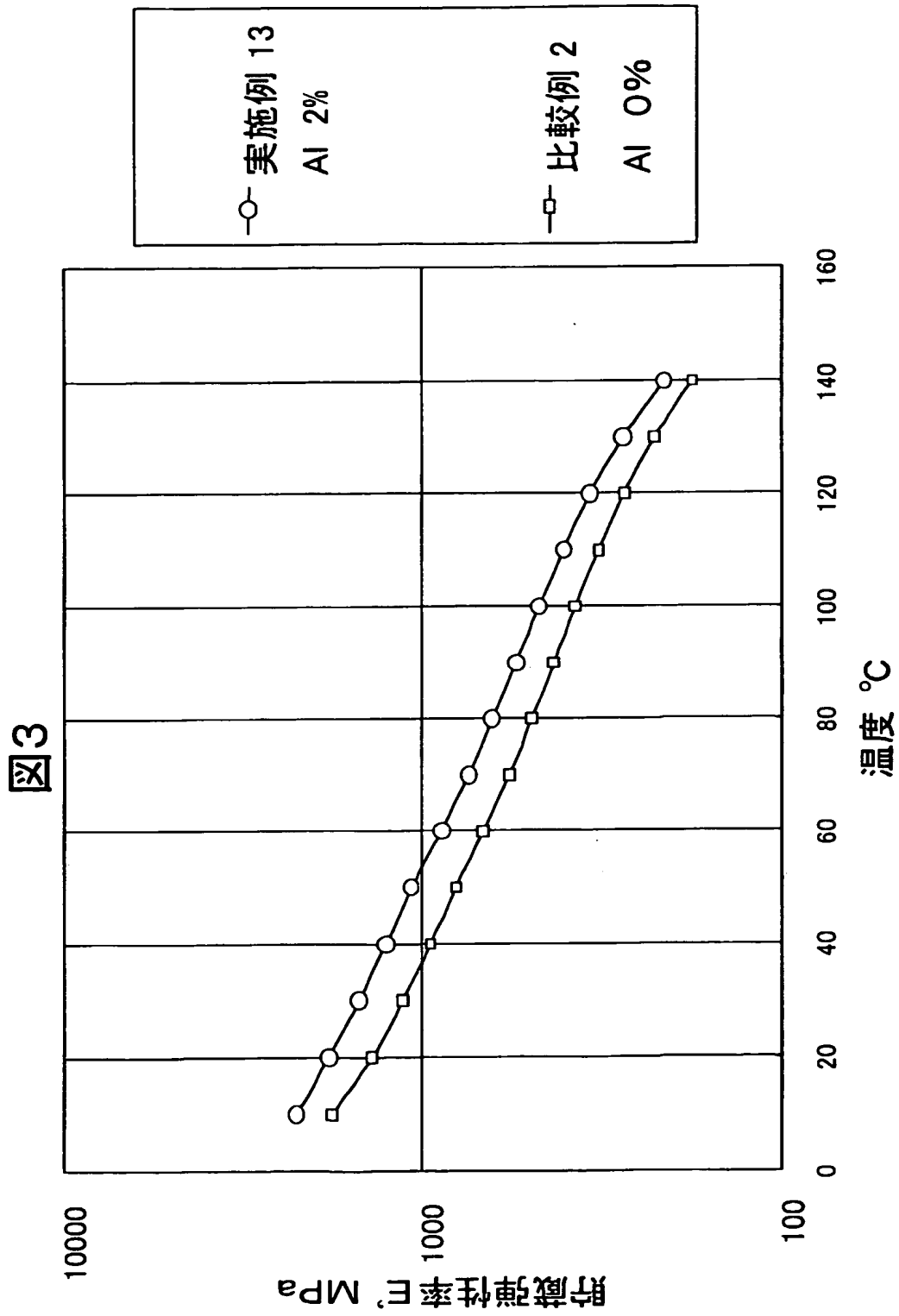
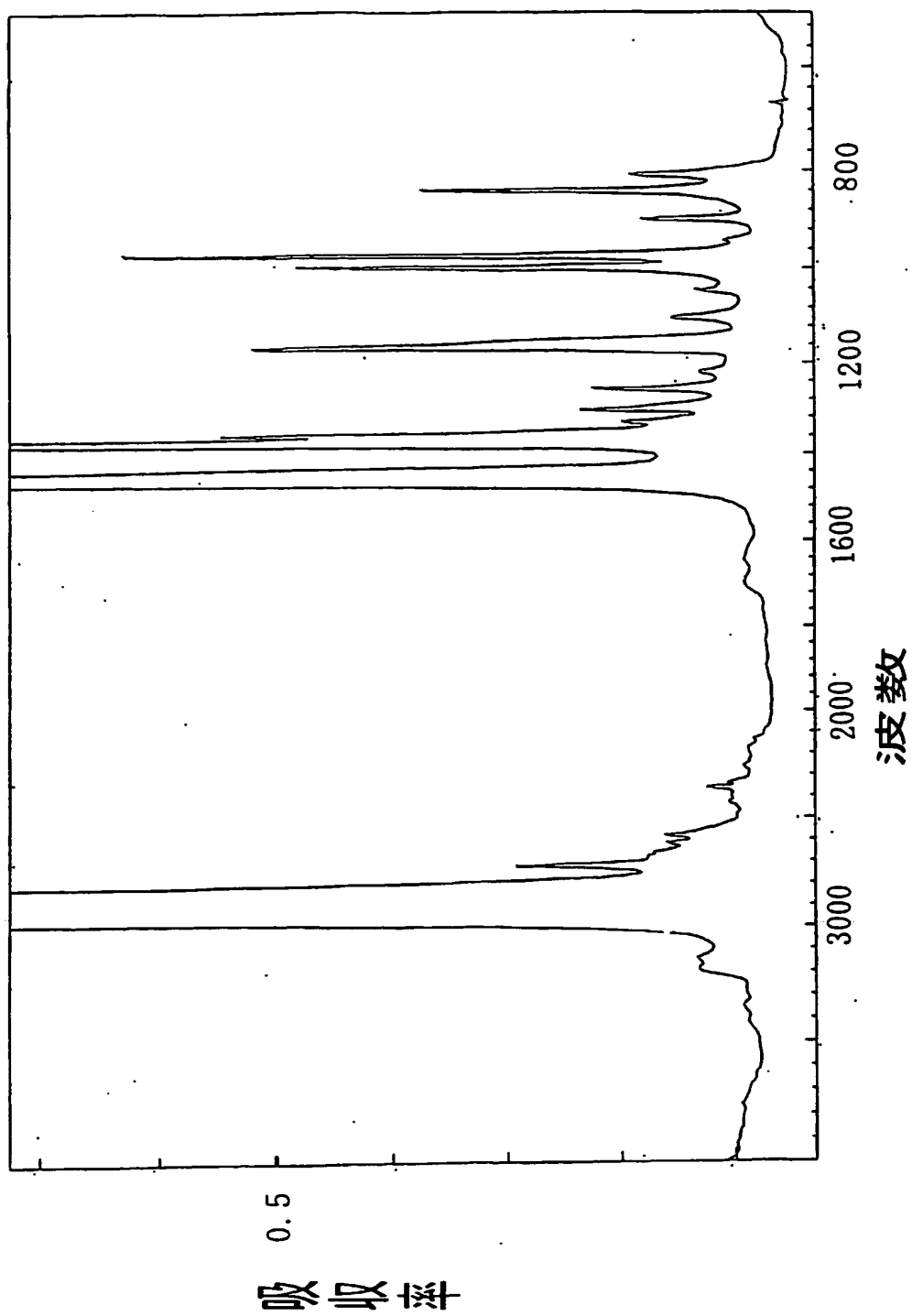
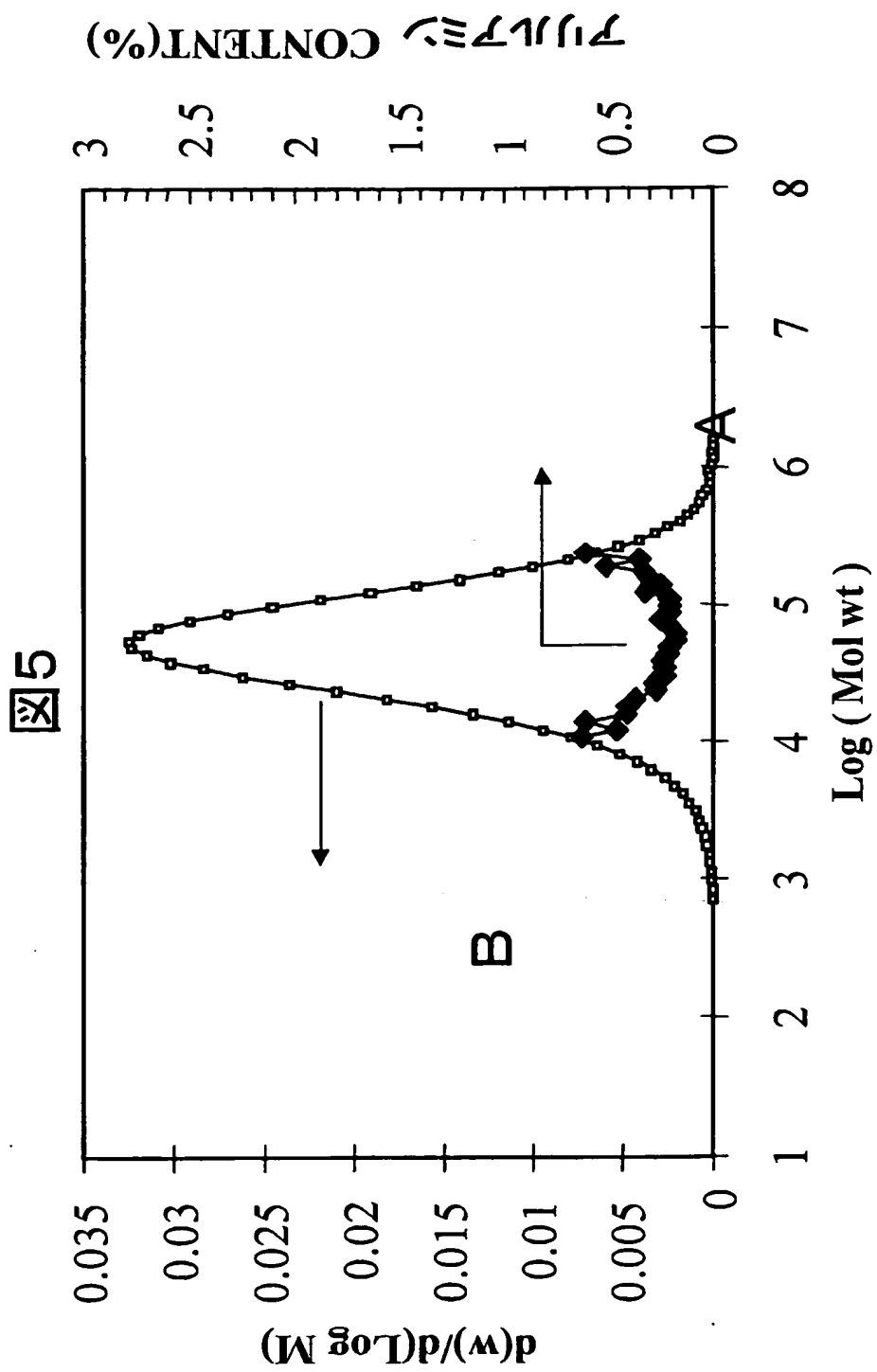


图 4





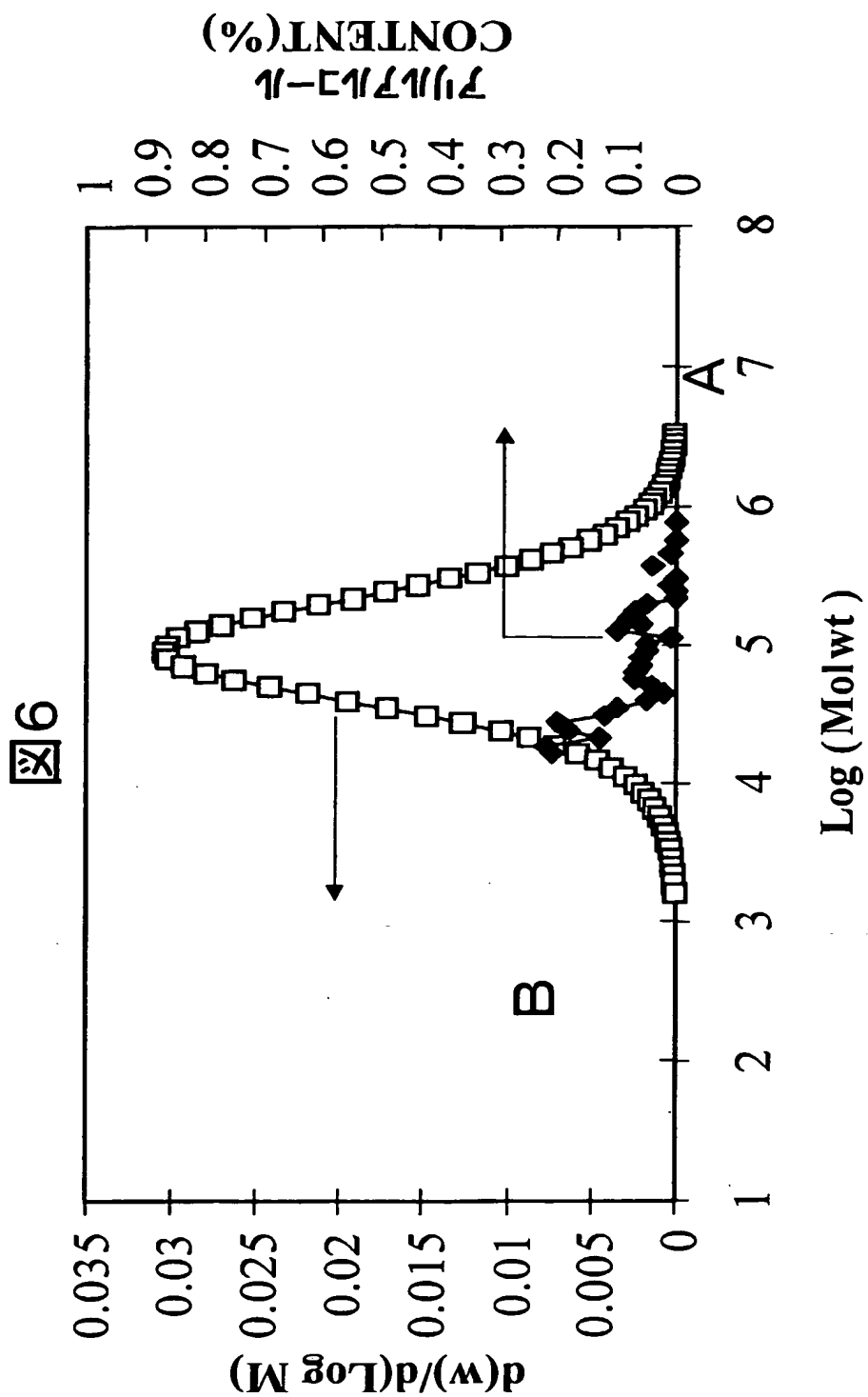


図7

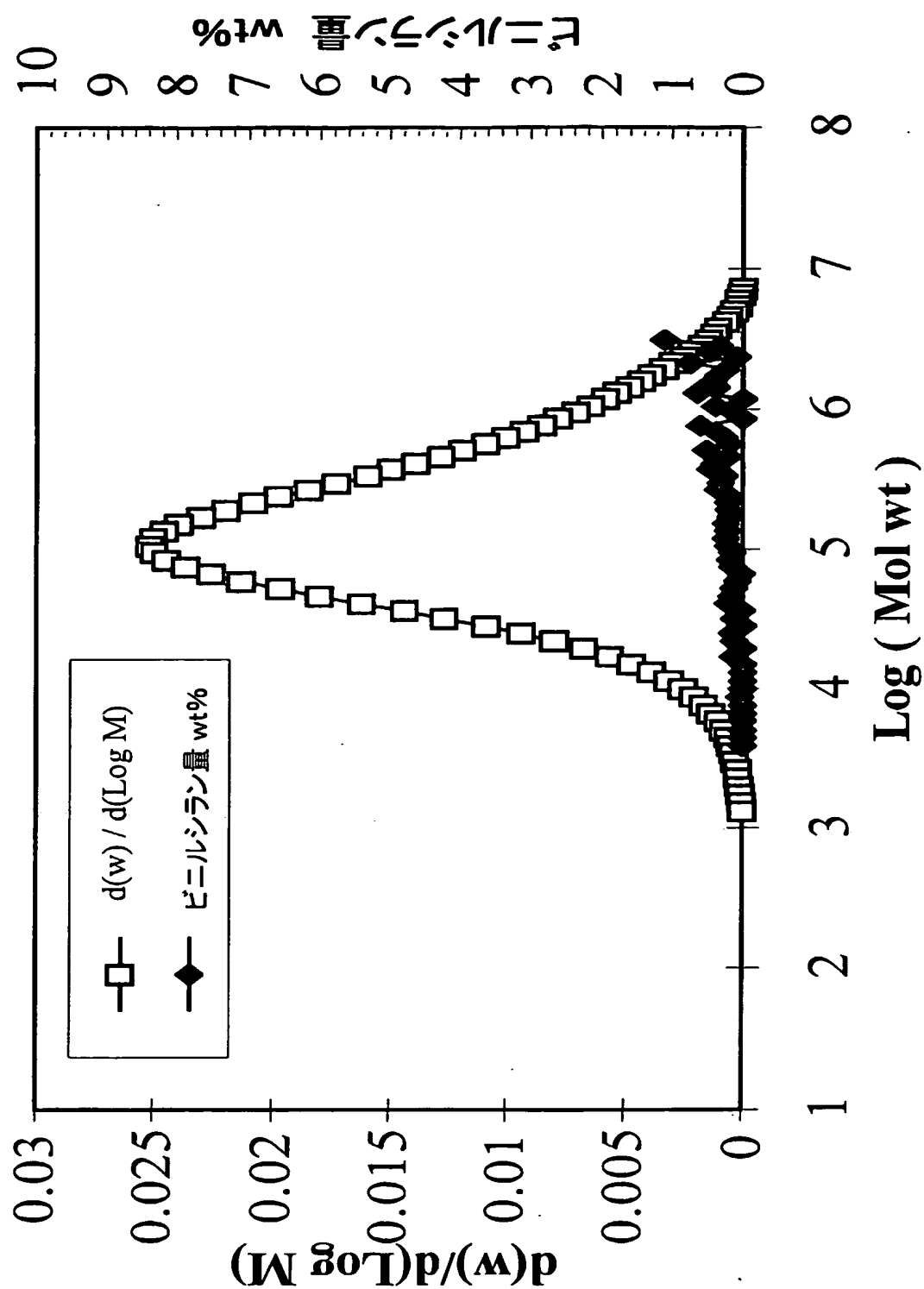




図 8

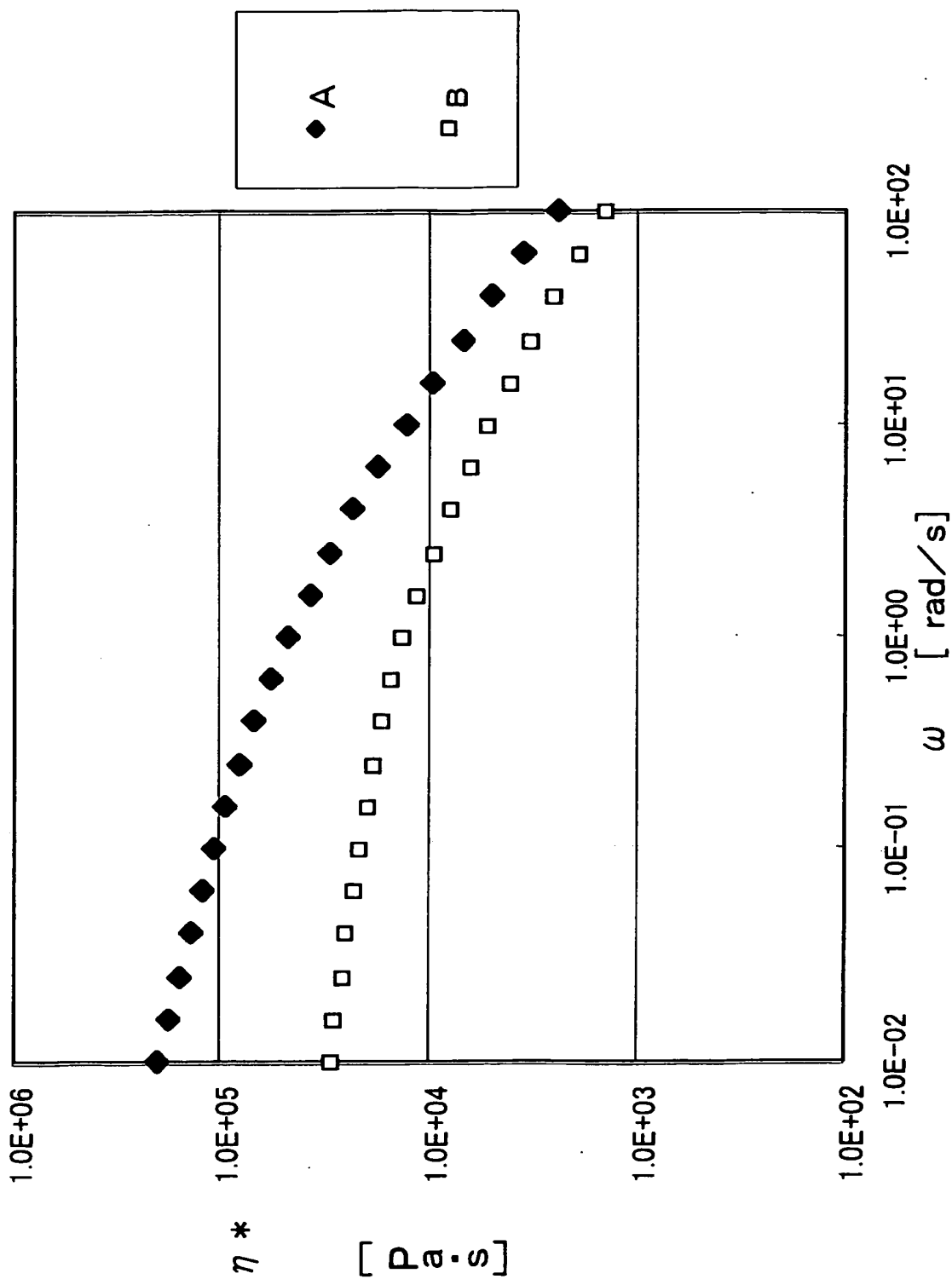
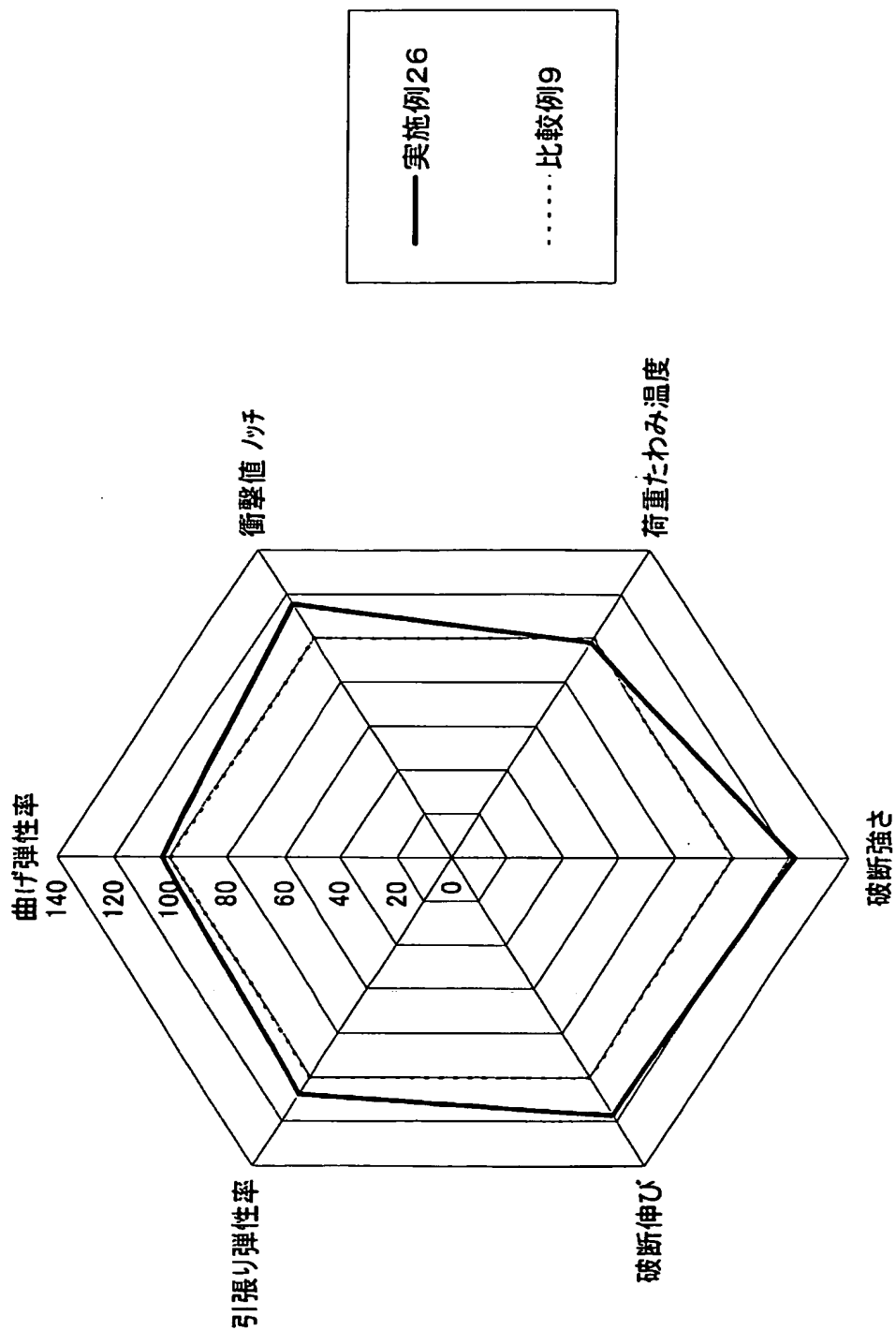


図 9



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02854

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08F10/00, C08F4/60, C08L23/02, C08L101/00, C08K5/13,  
C08K3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08F4/60-4/70, C08L101/00-101/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	EP 945471 A1 (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 29 September, 1999 (29.09.99), Claims; page 13, line 51 to page 14, line 17 & WO 99/14247 A1 & US 6316557 B1	1-19 20-44
X Y	EP 985685 A1 (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 15 March, 2000 (15.03.00), Claims; page 10, line 52 to page 11, line 17 & WO 99/48930 A1 & US 6335405 B1	36-44 20-35
X Y	JP 11-335415 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 07 December, 1999 (07.12.99), Claims; Par. No. [0059] (Family: none)	20,22,24-26 21

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
04 June, 2002 (04.06.02)

Date of mailing of the international search report  
18 June, 2002 (18.06.02)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02854

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 5-170985 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 09 July, 1993 (09.07.93), Claims; Par. Nos. [0001] to [0007] (Family: none)	20-22,24-26
Y	EP 661341 A1 (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 05 July, 1995 (05.07.95), Full description & JP 7-233305 A	20-23,25,26
Y	JP 5-25333 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 02 February, 1993 (02.02.93), Claim 2; Par. No. [0001] (Family: none)	20-23,25,26
Y	JP 10-182892 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 07 July, 1998 (07.07.98), Claims (Family: none)	27-35
Y	JP 8-53573 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 27 February, 1996 (27.02.96), Claims; Par. Nos. [0001] to [0006] (Family: none)	27-35
X	JP 2000-1310 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 07 January, 2000 (07.01.00), Claims; Par. Nos. [0027] to [0028] (Family: none)	20,22-26
X	JP 9-324008 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 16 December, 1997 (16.12.97), Claims (Family: none)	20,22,24-26

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02854

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:  
(See extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02854

## Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

(1) claims 1 to 19 relate to a polyolefin-based composite resin produced by using a polymerization catalyst comprising clay, a clay mineral or an ion-exchangeable laminar compound having been treated with a silane compound and a complex of a transition metal belonging to Group 4 to 6 of the Periodic Table, and a method for production thereof,

(2) claims 20 to 26 relate to an olefin-based resin composite which comprises an olefin-based resin composition produced by polymerizing an olefin using a polymerization catalyst comprising clay, a clay mineral or an ion-exchangeable laminar compound and a transition metal complex, and a compound selected from a metal salt compound a basic inorganic compound,

(3) claims 27 to 35 relate to a method for producing a high rigid composite formed product, characterized in that in the process of forming a polyolefin-based composite resin prepared by polymerizing an olefin using a catalyst comprising a laminar compound and a complex of a transition metal belonging to Group 4 to 10 of the Periodic Table, the composite resin is subjected to a hot shearing treatment,

(4) claims 36 to 44 relate to a method for producing a copolymer of an olefin/ a polar vinyl monomer which comprises copolymerising an olefin and a polar vinyl monomer using a catalyst comprising (A) a laminar compound and (B) a complex of a transition metal belonging to Group 4 to 10 of the Periodic Table,

(5) claims 45 to 56 relate to a catalyst for polymerizing a vinyl compound, characterized in that it comprises a laminar compound having been treated with an alkenyl silane and a complex of a transition metal belonging to Group 4 to 6 or Group 4 to 10 of the Periodic Table, a method for preparing the catalyst, a method for polymerizing a vinyl compound which comprises using the catalyst, a polymer of a vinyl compound produced by the method, and a composite resin comprising the polymer and a thermoplastic resin, and

(6) claim 57 relates to a composite resin composition comprising a copolymer of an alkenyl silane and propylene and a laminar compound, characterized in that the laminar compound is dispersed in the copolymer as particles having a particle diameter of 1µm or less.

These six groups of inventions are not a group of inventions which are so linked as to form a single general inventive concept.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO2/02854

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)-)

Int. Cl<sup>1</sup>, C08F 10/00, C08F 4/60, C08L 23/02, C08L 101/00, C08K 5/13, C08K 3/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)-)

Int. Cl<sup>1</sup>, C08F 4/60-4/70, C08L 101/00-101/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2002年  
日本国実用新案登録公報 1996-2002年  
日本国登録実用新案公報 1994-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 945 471 A1 (IDEMITSU OETROCHEMICAL CO., LTD), 1999. 09. 29, Claims, 13頁51行-14頁17行	1-19
Y	&W0 99/14247 A1 &US 6316557 B1	20-44
X	EP 985 685 A1 (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 2000. 03. 15, Claims, 10頁52行-11頁17行	36-44
Y	&W0 99/48930, A1 &US 6335405 B1	20-35

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04.06.02

国際調査報告の発送日

18.06.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
小出 直也



4 J 9640

電話番号 03-3581-1101 内線 3493

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-335415 A (三菱化学株式会社), 1999. 12. 07, 特許請求の 範囲、【0059】 (ファミリーなし)	20, 22, 24-26
Y		21
Y	JP 5-170985 A (積水化学工業株式会社), 1993. 07. 09, 特許請 求の範囲、【0001】 - 【0007】 (ファミリーなし)	20-22, 24-26
Y	EP 661 341 A1 (MITSUI TOATSU CHEMICALS, Inc.), 1995. 07. 05, 明細書全体 & JP 7-233305 A	20-23, 25, 26
Y	JP 5-25333 A (積水化学工業株式会社), 1993. 02. 02, . 請求項 2, 【0001】 (ファミリーなし)	20-23, 25, 26
Y	JP 10-182892 A (株式会社豊田中央研究所), 1998. 07. 07, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	27-35
Y	JP 8-53573 A (三菱化学株式会社), 1996. 02. 27, 特許請求の範 囲、【0001】 - 【0006】 (ファミリーなし)	27-35
X	JP 2000-1310 A (三菱化学株式会社), 2000. 01. 07, 特許請求の 範囲、【0027】 - 【0028】 (ファミリーなし)	20, 22-26
X	JP 9-324008 A (三菱化学株式会社), 1997. 12. 16, 特許請求の 範囲 (ファミリーなし)	20, 22, 24-26



## 第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

## 別紙参照

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

(1) 請求の範囲1～19は、粘土、粘土鉱物又はイオン交換性層状化合物をシラン化合物で処理したシラン処理物と、周期律表第4～6族の遷移金属錯体を含む重合触媒を用いて製造されたポリオレフィン系複合樹脂及びその製造方法に関する。

(2) 請求の範囲20～26は、粘土、粘土鉱物又はイオン交換性層状化合物と、遷移金属錯体を含む重合触媒を用い、オレフィンを重合して得られるオレフィン系樹脂組成物と、金属塩化合物及び塩基性無機化合物から選ばれる化合物を含むオレフィン系樹脂複合体に関する。

(3) 請求の範囲27～35は、層状化合物と周期律表第4～10族の遷移金属錯体を含む触媒を用い、オレフィンを重合して得られるポリオレフィン系複合樹脂を成形する工程において、該複合樹脂を熱時せん断処理することを特徴とする高剛性複合成形体の製造方法に関する。

(4) 請求の範囲36～44は、(A) 層状化合物、(B) 周期律表4～10族の遷移金属錯体からなる触媒を用い、オレフィンと極性ビニルモノマーとを共重合させるオレフィン/極性ビニルモノマー共重合体の製造方法に関する。

(5) 請求の範囲45～56は、層状化合物をアルケニルシランで処理して得られたアルケニルシラン処理体と、周期律表第4～6又は8～10族遷移金属錯体を含むことを特徴とするビニル化合物重合用触媒、当該触媒の製造方法、当該触媒を用いたビニル化合物の重合方法、それによって得られたビニル化合物重合体、さらに熱可塑性樹脂を含む複合樹脂に関する。

(6) 請求の範囲57は、アルケニルシランとプロピレンとの共重合体と層状化合物を含む複合樹脂組成物であって、層状化合物が粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の粒子として共重合体中に分散していることを特徴とする複合樹脂組成物に関する。

そして、これら6つの発明群が単一の一般的発明概念を形成するように関連している一群の発明であるとは認められない。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**